



#4

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Kazuya UENISHI

Appln. No.: 09/942,768

Group Art Unit: 1752

Confirmation No.: 9208

Examiner: NOT YET ASSIGNED

Filed: August 31, 2001

For: **NEGATIVE RESIST COMPOSITION**

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

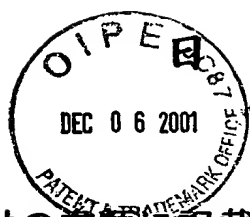
Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

Mark Boland
Registration No. 32,197

SUGHRUE MION, PLLC
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3213
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860
MXB/rwl
Enclosures: Japan P.2000-263815

Date: December 6, 2001



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 8月31日

出願番号

Application Number:

特願2000-263815

出願人

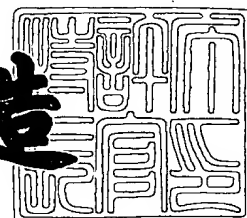
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2001年10月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3090206

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-35634

【提出日】 平成12年 8月31日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/039

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 上西 一也

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ネガ型レジスト組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) アルカリ可溶性樹脂、

(B) 感放射線性酸発生剤、

(C) 酸の作用により架橋する架橋剤、及び

(D) 下記溶剤A群から選択される少なくとも1種と下記溶剤B群から選択される少なくとも1種を含有する混合溶剤、もしくは溶剤A群から選択される少なくとも1種と下記溶剤C群から選択される少なくとも1種を含有する混合溶剤

A群：プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート

B群：プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル、酢酸エステル、鎖状ケトン及びアルコキシアルキルプロピオネート

C群： γ -ブチロラクトン、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートを含有することを特徴とする電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【請求項2】 (A) アルカリ可溶性樹脂、

(B) 感放射線性酸発生剤、

(C) 酸の作用により架橋する架橋剤、及び

(D) 下記溶剤A群から選択される少なくとも1種、下記溶剤B群から選択される少なくとも1種、及び下記溶剤C群から選択される少なくとも1種を含有する混合溶剤

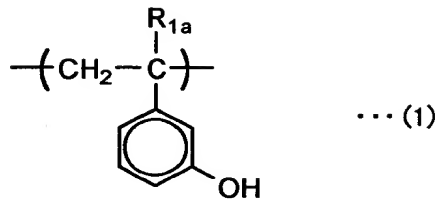
A群：プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート

B群：プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル、酢酸エステル、鎖状ケトン及びアルコキシアルキルプロピオネート

C群： γ -ブチロラクトン、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートを含有することを特徴とする電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【請求項3】 (A) 成分の樹脂が一般式(1)で表される構造単位を含有する樹脂であることを特徴とする請求項1または2に記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

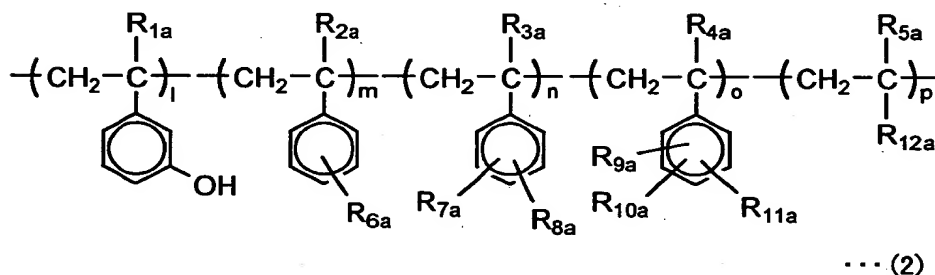
【化 1】



式 (1) 中、 R_{1a} は、水素原子又はメチル基を表す。

【請求項 4】 (A) 成分の樹脂が、下記一般式 (2) で表わされる樹脂であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電子線又は X 線用ネガ型レジスト組成物。

【化 2】



式 (2) 中、 $\text{R}_{1a} \sim \text{R}_{5a}$ は、各々独立に水素原子又はメチル基を表す。

$\text{R}_{6a} \sim \text{R}_{11a}$ は、水素原子、炭素数 1 ～ 4 個のアルキル基あるいはアルコキシ基、水酸基又は $\text{---C(=O)O---R}_{14a}$ を表す。 R_{14a} は、水素原子または炭素数 1 ～ 4 個のアルキル基を表す。) を表す。

R_{12a} は、 ---COOR_{15a} (R_{15a} は、水素原子又は炭素数 1 ～ 4 個のアルキル基を表す) を表す。

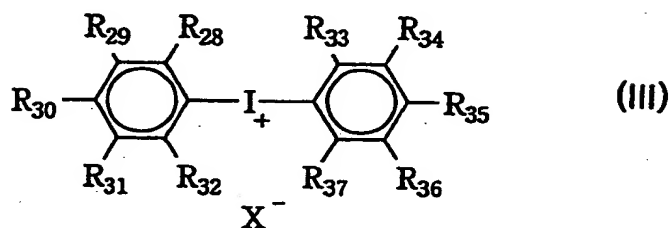
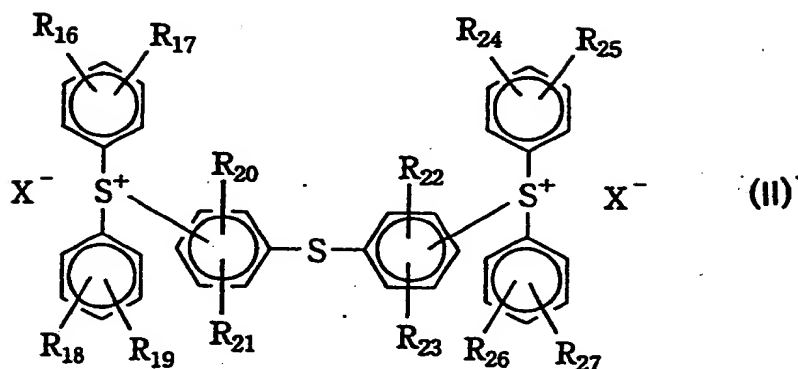
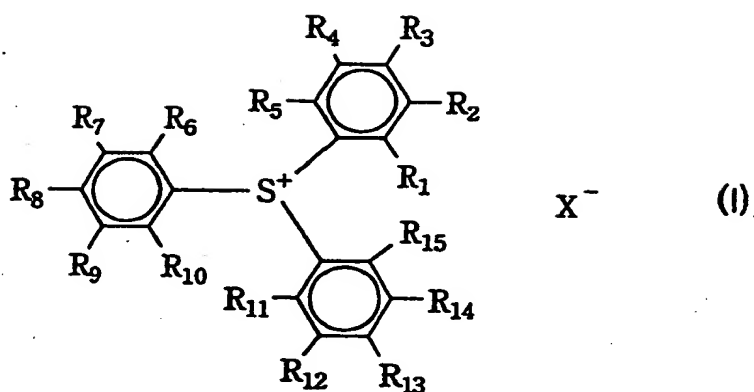
$$0 < l \leq 100$$

$$0 \leq m, n, o, p < 100$$

$$l + m + n + o + p = 100$$

【請求項 5】 (B) 成分の感放射線性酸発生剤が、下記一般式 (I) ～ (II) で表わされる化合物のうち少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の電子線又は X 線用ネガ型レジスト組成物。

【化 3】



〔一般式 (I) ~ (III) において、 $R_1 \sim R_{37}$ は、水素原子、アルキル基、アルコキシル基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、又は $-S-R_{38}$ で示せる基を表す。 $-S-R_{38}$ 中の R_{38} は、アルキル基又はアリール基を表す。 $R_1 \sim R_{38}$ は、同一であってもよく、異なってもよい。 $R_1 \sim R_{15}$ の場合、その中から選択される二つ以上は互いに直接末端で結合しあひ、あるいは酸素、イオウ及び窒素から選ばれる元素を介して結合しあひて環構造を形成していてもよい。 $R_{16} \sim R_{27}$ の場合も、同じように環構造を形成していてもよい。 $R_{28} \sim R_{37}$ の場合も、同じように環構造を形成していてもよい。

X⁻は酸のアニオンである。アニオンを形成している酸は、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸の中から選択される酸である。又はその酸は、アルキル基、アルコキシル基、アシル基、アシロキシル基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基からなる群から選択された少なくとも1種の有機基を有する。]

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、超LSIや高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられるネガ型レジスト組成物に関するものである。さらに詳しくは、X線、電子線等を使用して高精細化したパターン形成しうるネガ型フォトレジスト組成物に関するものであり、特に電子線等の高エネルギー線を用いる半導体素子の微細加工に好適に用いることのできるネガ型レジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外光やエキシマレーザー光(XeCl₂、KrF、ArFなど)が検討されるまでになってきている。更に、電子線あるいはX線により更に微細なパターン形成が検討されるに至っている。

【0003】

特に電子線あるいはX線は次世代もしくは次々世代のパターン形成技術として位置付けられ、高感度、高解像かつ矩形なプロファイル形状を達成し得るネガ型レジストの開発が望まれている。

電子線リソグラフィーは、加速された電子線がレジスト材料を構成する原子と

衝突散乱を起こす過程でエネルギーを放出し、レジスト材料を感光させるものである。高加速化した電子線を用いることで直進性が増大し、電子散乱の影響が少なくなり高解像で矩形な形状のパターン形成が可能となるが、一方では電子線の透過性が高くなり、感度が低下してしまう。この様に、電子線リソグラフィにおいては、感度と解像性・レジスト形状がトレードオフの関係にあり、これを如何に両立し得るかが課題であった。

これらに対するレジスト材料としては、感度を向上させる目的で、主に酸触媒反応を利用した化学増幅型レジストが用いられ、ネガ型レジストに対しては主成分として、アルカリ可溶性樹脂、酸発生剤、及び酸架橋剤を含有する化学増幅型組成物が有効に使用されている。

【0004】

従来より化学増幅型ネガレジストについては種々のアルカリ可溶性樹脂が提案されてきた。特開平 8-152717 号には部分アルキルエーテル化されたポリビニルフェノールが、特開平 6-67431 号、特開平 10-10733 号にはビニルフェノールとスチレンの共重合体が、特許第 2505033 号にはノボラック樹脂が、特開平 7-311463 号、特開平 8-292559 号には単分散ポリビニルフェノールがそれぞれ開示されているが、これらのアルカリ可溶性樹脂では電子線あるいは X 線照射下での感度と解像性・レジスト形状の特性を両立し得るものではなかった。

また、従来より、化学増幅型ネガレジストについては種々の酸発生剤が提案されてきた。特公平 8-3635 号公報には有機ハロゲン化合物が、特開平 2-150848、特開平 6-199770 にヨードニウム塩、スルホニウム塩が、特開平 2-52348、特開平 4-367864、特開平 4-367865 に C1、Br を含有する酸発生剤が、特開平 4-210960、特開平 4-217249 にジアゾジスルホン、ジアゾスルホン化合物、特開平 4-226454 にトリアジン化合物、特開平 3-87746、特開平 4-291259、特開平 6-236024、米国特許 5344742 号にスルホネート化合物がそれぞれ開示されているが、これらの酸発生剤では電子線照射下での感度と解像性・レジスト形状のトレードオフを克服できるものではなかった。

更に、架橋剤についても従来よりメチロールメラミン、レゾール樹脂、エポキシ化されたノボラック樹脂、尿素樹脂等が用いられてきているが、これらの架橋剤は、熱に対して不安定であり、レジスト液とした時の保存安定性に問題があり、更に電子線照射下での高感度と高解像性及び矩形なレジスト形状の要求特性を満足できるものではなかった。

即ち、感度、解像度、レジスト形状、現像欠陥、塗布性及び溶剤溶解性の諸特性を満足する電子線又はX線用ネガ型化学増幅系レジスト組成物が望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の目的は、電子線又はX線を使用する半導体素子の微細加工における性能向上及び技術の課題を解決することであり、電子線またはX線の使用に対し感度と解像度、レジスト形状、現像欠陥、塗布性及び溶剤溶解性の特性を満足する電子線又はX線用ネガ型化学増幅系レジスト組成物を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、鋭意検討した結果、本発明の目的が以下の特定の組成物を使用することで達成されることを見出し、本発明を完成させるに至った。即ち、本発明は以下の構成である。

- (1) (A) アルカリ可溶性樹脂、
 - (B) 感放射線性酸発生剤、
 - (C) 酸の作用により架橋する架橋剤、及び
 - (D) 下記溶剤A群から選択される少なくとも1種と下記溶剤B群から選択される少なくとも1種を含有する混合溶剤、もしくは溶剤A群から選択される少なくとも1種と下記溶剤C群から選択される少なくとも1種を含有する混合溶剤
- A群：プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート
 B群：プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル、酢酸エステル、鎖状ケトン及びアルコキシアルキルプロピオネート

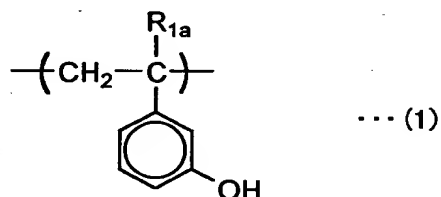
C群：γ-ブチロラクトン、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートを含有することを特徴とする電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

(2) 混合溶剤が上記溶剤A群から選択される少なくとも1種、上記溶剤B群から選択される少なくとも1種、及び上記溶剤C群から選択される少なくとも1種を含有する混合溶剤であることを特徴とする(1)に記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

(3) (A)成分の樹脂が下記一般式(1)で表される構造単位を含有する樹脂であることを特徴とする(1)または(2)に記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【0007】

【化4】



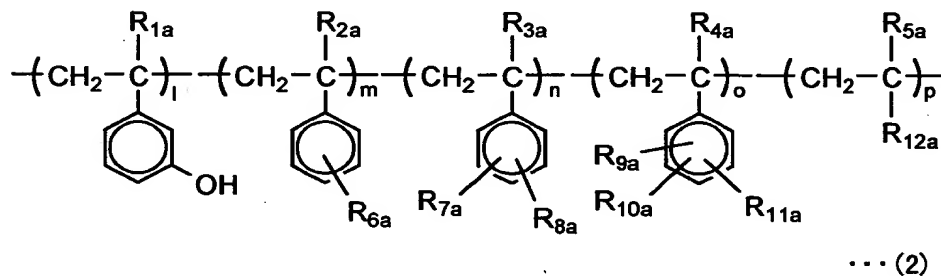
【0008】

式(1)中、 R_{1a} は、水素原子又はメチル基を表す。

(4) (A)成分の樹脂が、下記一般式(2)で表わされる樹脂であることを特徴とする(1)または(2)に記載のネガ型レジスト組成物。

【0009】

【化5】



【0010】

式(2)中、 $\text{R}_{1a} \sim \text{R}_{5a}$ は、各々独立に水素原子又はメチル基を表す。

$\text{R}_{6a} \sim \text{R}_{11a}$ は、水素原子、炭素数1～4個のアルキル基あるいはアルコキシ

基、水酸基又は $-C(=O)O-R_{14}^a$ を表す。 R_{14}^a は、水素原子または炭素数 1～4 個のアルキル基を表す。) を表す。

R_{12}^a は、 $-COOR_{15}^a$ (R_{15}^a は、水素原子又は炭素数 1～4 個のアルキル基を表す) を表す。

$$0 < l \leq 100$$

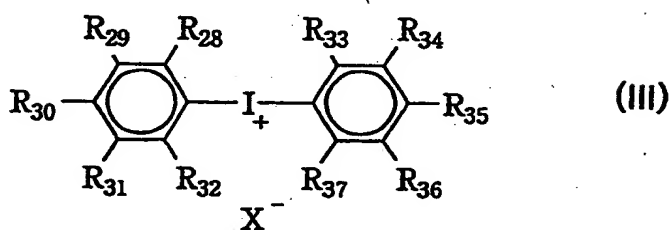
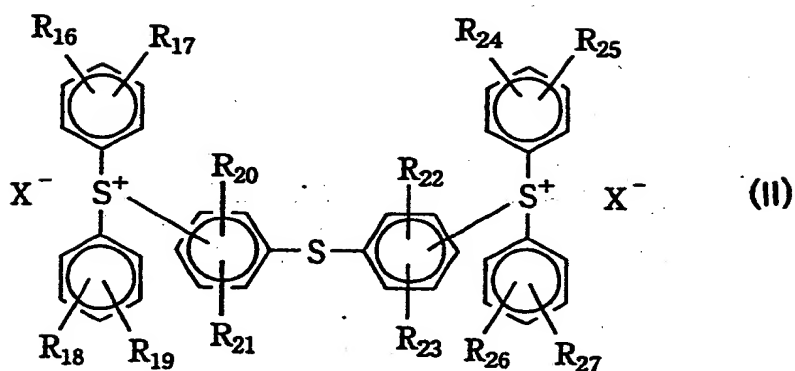
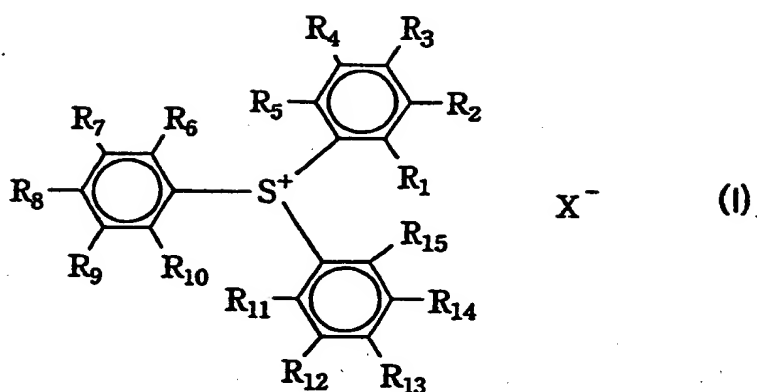
$$0 \leq m, n, o, p < 100$$

$$l + m + n + o + p = 100$$

(5) (B) 成分の感放射線性酸発生剤が、下記一般式 (I) ～ (III) で表わされる化合物のうち少なくとも 1 種を含むことを特徴とする (1) ～ (4) のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

【0011】

【化 6】



〔一般式 (I) ~ (III) において、 $R_1 \sim R_{37}$ は、水素原子、アルキル基、アルコキシル基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、又は $-S-R_{38}$ で示せる基を表す。 $-S-R_{38}$ 中の R_{38} は、アルキル基又はアリール基を表す。 $R_1 \sim R_{38}$ は、同一であってもよく、異なっているもよい。 $R_1 \sim R_{15}$ の場合、その中から選択される二つ以上は互いに直接末端で結合しあひ、あるいは酸素、イオウ及び窒素から選ばれる元素を介して結合しあひて環構造を形成していてもよい。 $R_{16} \sim R_{27}$ の場合も、同じように環構造を形成していてもよい。 $R_{28} \sim R_{37}$ の場合も、同じように環構造を形成していてもよい。

X⁻は酸のアニオンである。アニオンを形成している酸は、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸の中から選択される酸である。又はその酸は、アルキル基、アルコキシル基、アシル基、アシロキシル基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アラキル基、アルコキシカルボニル基からなる群から選択された少なくとも1種の有機基を有する。]

尚、更に以下の態様が好ましい。

(6) (C) 成分の酸により架橋する架橋剤が分子内にベンゼン環原子団を3～5個含み、分子量は1200以下であり、ヒドロキシメチル基及び/又はアルコキシメチル基をそのベンゼン環原子団に2個以上有するフェノール誘導体であることを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

(7) 有機塩基性化合物を含むことを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

(8) フッ素系及び/またはシリコン系界面活性剤を含むことを特徴とする(1)～(7)のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

(9) 前記アルカリ可溶性樹脂の分子量分布(M_w/M_n)が、1.0～1.4であることを特徴とする(1)～(8)のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

(10) 前記アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量(M_w)が、2000～9000であることを特徴とする(1)～(9)のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に使用する化合物について説明する。

〔1〕本発明で使用するアルカリ可溶性樹脂

本発明では、感放射線性酸発生剤などとともにアルカリ可溶性樹脂を用いる。感放射線性酸発生剤などとともに用いるアルカリ可溶性樹脂は、水不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂である。

感放射線性酸発生剤などとともに用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、例

例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂、ポリ-*o*-ヒドロキシスチレン、ポリ-*m*-ヒドロキシスチレン、ポリ-*p*-ヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン-*N*-置換マレイミド共重合体、*o/p*-及び*m/p*-ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部*O*-アルキル化物（例えば、5～30モル%の*O*-メチル化物、*O*-(1-メトキシ)エチル化物、*O*-(1-エトキシ)エチル化物、*O*-2-テトラヒドロピラニル化物、*O*-(*t*-ブトキシカルボニル)メチル化物等)もしくは*O*-アシル化物（例えば、5～30モル%の*o*-アセチル化物、*O*-(*t*-ブトキシ)カルボニル化物等)、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

上記のアルカリ可溶性樹脂の中でも、好ましいアルカリ可溶性樹脂はノボラック樹脂及びポリ-*o*-ヒドロキシスチレン、ポリ-*m*-ヒドロキシスチレン、ポリ-*p*-ヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部*O*-アルキル化、もしくは*O*-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体である。

【0013】

上記のノボラック樹脂は、所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

所定のモノマーとしては、フェノール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-クレゾール等のクレゾール類、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、2, 3-キシレノール等のキシレノール類、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、*o*-エチルフェノール、*p*-*t*-ブチルフェノール、*p*-オクチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール等のアルキルフェノール類、*p*-メトキシフェノール、*m*-メトキシフェノール、3, 5-ジメトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、*m*-エト

キシフェノール、p-エトキシフェノール、m-プロポキシフェノール、p-プロポキシフェノール、m-ブトキシフェノール、p-ブトキシフェノール等のアルコキシフェノール類、2-メチル-4-イソプロピルフェノール等のビスアルキルフェノール類、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、o-クロロフェノール、ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、フェニルフェノール、レゾルシノール、ナフトール等のヒドロキシ芳香化合物を単独もしくは2種類以上混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0014】

アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-クロロベンズアルデヒド、m-クロロベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒド、o-ニトロベンズアルデヒド、m-ニトロベンズアルデヒド、p-ニトロベンズアルデヒド、o-メチルベンズアルデヒド、m-メチルベンズアルデヒド、p-メチルベンズアルデヒド、p-エチルベンズアルデヒド、p-n-ブチルベンズアルデヒド、フルフラール、クロロアセトアルデヒド及びこれらのアセタール体、例えばクロロアセトアルデヒドジエチルアセタール等を使用することができるが、これらの中で、ホルムアルデヒドを使用するのが好ましい。

これらのアルデヒド類は、単独もしくは2種類以上組み合わせて用いられる。酸性触媒としては塩酸、硫酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸等を使用することができる。

【0015】

こうして得られたノボラック樹脂の重量平均分子量は、1,000~30,000の範囲であることが好ましい。1,000未満では露光部の現像後の膜減りが大きく、30,000を越えると現像速度が小さくなってしまう。特に好適なのは2,000~20,000の範囲である。

また、ノボラック樹脂以外の前記ポリヒドロキシスチレン、及びその誘導体、

共重合体の重量平均分子量は、2000以上、好ましくは2000～30000、より好ましくは2000～20000である。

ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) で測定 (23℃) して20Å/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは200Å/秒以上のものである。

【0016】

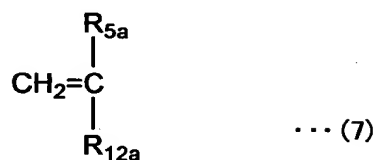
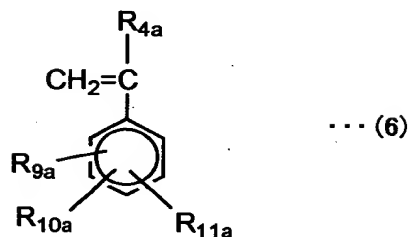
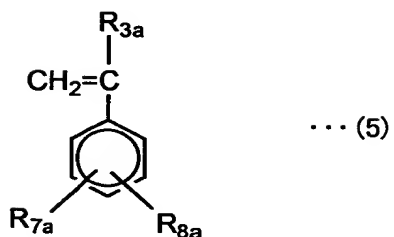
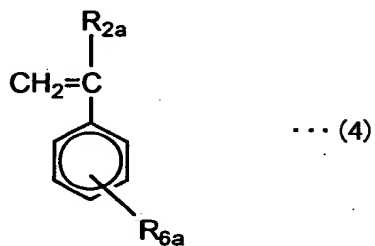
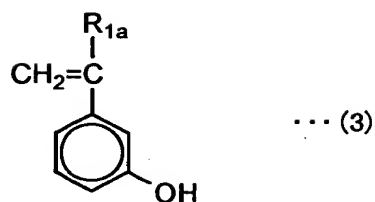
本発明におけるアルカリ可溶性樹脂で特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、上記一般式(1)で表わされる構造単位を含有する樹脂である。一般式(1)で表わされる構造単位以外に、他の繰返し構造単位を含んでいてもよい。このような他の共重合成分としては、下記モノマー(4)～(7)に相当する繰返し構造単位が好ましい。

【0017】

本発明に用いられる一般式(1)で表わされる構造単位を含有するアルカリ可溶性樹脂は、下記モノマー(3)、必要により(4)～(7)をラジカル重合もしくはリビングアニオン重合法により目的のアルカリ可溶性樹脂を得ることができる。

【0018】

【化 7】



【 0 0 1 9 】

上記において、 $R_{1a} \sim R_{12a}$ は、前記と同義である。

上記の内、分子内に水酸基を有するモノマーを使用する場合は、あらかじめ水酸基を保護しておき重合後に保護基を外す方法が好ましい。

本発明において、前記一般式（１）で表される繰り返し構造単位の樹脂中の含有量としては、本発明の効果が発現できうる量であればいずれでもよいが、具体的には全繰り返し単位に対して好ましくは 30～100モル％であり、より好ま

しくは50～90モル%である。

本発明において、アルカリ可溶性樹脂は、好ましくは一般式(2)で表わされるものである。これにより、本発明の効果がより顕著になる。

一般式(2)の $R_{1a} \sim R_{5a}$ は、水素原子もしくはメチル基である。 $R_{6a} \sim R_{11a}$ 、 R_{14a} 、 R_{15a} の炭素数1～4個のアルキル基あるいはアルコキシ基は、直鎖状でも分岐状でもよく、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基が、またアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*t*-ブトキシ基等を挙げることができる。

R_{16a} は、炭素数1～10個の置換されていてもよい分岐状あるいは環状のアルキル基(具体的には、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルエチル基、フェノキシエチル基等が挙げられる。)、炭素数6～20個の置換されていてもよいアリール基(具体的には、フェニル基、トリル基、キシリル基、ビフェニル基、ナフチル基、ハロゲン置換フェニル基、ニトロ置換フェニル基等が挙げられる。)、炭素数7～20個の置換されていてもよいアラルキル基(具体的には、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等が挙げられる。)を表す。

【0020】

一般式(2)において、 $0 < l \leq 100$ であるが、好ましくは $30 < l \leq 100$ であり、より好ましくは $50 < l \leq 90$ である。 m 、 n 、 o 、 p については、 $0 \leq m$ 、 n 、 o 、 $p < 100$ であるが、好ましくは $20 \leq m$ 、 n 、 o 、 $p \leq 70$ であり、より好ましくは $30 \leq m$ 、 n 、 o 、 $p \leq 50$ である。 $l + m + n + o + p = 100$ 。

【0021】

こうして得られたアルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量は、1,000～30,000の範囲であることが好ましい。1,000未満では露光部の現像後の膜減りが大きく、30,000を越えると現像速度が小さくなってしまう。さらに好適なのは、2,000～20,000の範囲である。

感度が特に優れている点で特に好ましいアルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量

は、2,000～9,000の範囲であり、より好ましくは2,500～9,000の範囲であり、さらに好ましくは3,000～9,000の範囲である。

また、アルカリ可溶性樹脂の分子量分布 (M_w/M_n) は、1.0～1.5となる（単分散ポリマー）ほうが現像残さが少なくなり好ましい。感度が特に優れている点で特に好ましいアルカリ可溶性樹脂の分子量分布 (M_w/M_n) は、1.0～1.4であり、より好ましくは1.0～1.3であり、さらに好ましくは1.0～1.2である。

ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

本発明における、分子量分布が1.0～1.4、好ましくは1.0～1.3、より好ましくは1.0～1.2のアルカリ可溶性樹脂は、公知のリビングアニオン重合によって合成でき、また、分子量分別によっても得ることができる。

リビングアニオン重合については、新実験化学講座19（丸善）高分子化学（I）59頁～73頁に記載されており、分子量分別については、新実験化学講座19（丸善）高分子化学（II）522～527頁に記載されている。

アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）で測定（23℃）して20Å/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは200Å/秒以上のものである。

本発明のアルカリ可溶性樹脂は、単独で用いても良いが、他のアルカリ可溶性樹脂を併用することもできる。使用比率は本発明のアルカリ可溶性樹脂100重量部に対して本発明以外の他のアルカリ可溶性樹脂を最大100重量部まで併用することができる。以下に併用できるアルカリ可溶性樹脂を例示する。

【0022】

例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂、ポリ-*o*-ヒドロキシスチレン、ポリ-*p*-ヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、*o/p*-ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部*o*-アルキル化物（例えば、5～30モル%の*o*-メチル化物、*o*-(1-メトキシ)エチル化物、

Ｏ－（１－エトキシ）エチル化物、Ｏ－２－テトラヒドロピラニル化物、Ｏ－（ｔ－ブトキシカルボニル）メチル化物等）もしくはＯ－アシル化物（例えば、５～３０モル％のｏ－アセチル化物、Ｏ－（ｔ－ブトキシ）カルボニル化物等）、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンーヒドロキシスチレン共重合体、 α －メチルスチレンーヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

すべてのアルカリ可溶性樹脂の使用量は、レジスト組成物の全重量（溶媒を除く）を基準として、通常３０～９０重量％、好ましくは５０～８０重量％である。

【 0 0 2 3 】

〔 2 〕 感放射線性酸発生剤（以下、酸発生剤ともいう）

アルカリ可溶性樹脂とともに酸発生剤を用いる。アルカリ可溶性樹脂とともに用いられる酸発生剤は、放射線の照射により酸を発生する化合物であればいずれの化合物でも用いることができる。

そのような酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光により酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

例えば、ジアソニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属／有機ハロゲン化物、ｏ－ニトロベンジル型保護基を有する酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物を挙げることができる。

また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、特開昭６３－２６６５３号、特開昭５５－１６４８２４号、特開昭６２－６９２６３号、特開昭６３－１４６０３８号、特開昭６３－１６３４５２号、特開昭６２－１５３８５３号、特開昭６３－１４６０２９号等に記載の化合物を用いることができる。

さらに米国特許第 3, 7 7 9, 7 7 8 号、欧州特許第 1 2 6, 7 1 2 号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0 0 2 4】

本発明においては、フッ素原子を有する有機酸を発生するオニウム塩化合物が好ましく、特に好ましくは前記一般式 (I) ~ 一般式 (I I I) で示されるオニウム塩化合物である。

一般式 (I) ~ 一般式 (I I I) 中の $R_1 \sim R_{37}$ は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、または、 $-S-R_{38}$ で示すことができる基である。

$R_1 \sim R_{37}$ が表すアルキル基は、直鎖状でもよく、分岐状でもよく、環状でもよい。直鎖状又は分岐状アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基など、例えば炭素数 1 ~ 4 個のアルキル基を挙げることができる。環状アルキル基としては、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基など炭素数 3 ~ 8 個のアルキル基を挙げることができる。

$R_1 \sim R_{37}$ が表すアルコキシ基は、直鎖状でもよく、分岐状でもよく、環状アルコキシ基でもよい。直鎖状又は分岐状アルコキシ基としては、例えば炭素数 1 ~ 8 個のもの例えばメトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、オクチルオキシ基などを挙げることができる。環状アルコキシ基としては、例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基が挙げられる。

【0 0 2 5】

$R_1 \sim R_{37}$ が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

$R_1 \sim R_{37}$ が表す $-S-R_{38}$ 中の R_{38} は、アルキル基、又はアリール基である。 R_{38} が表すアルキル基の範囲としては、例えば $R_1 \sim R_{37}$ が表すアルキル基として既に列挙したアルキル基中のいずれをも挙げることができる。

R_{38} が表すアリール基は、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基など、炭素数 6 ~ 1 4 個のアリール基を挙げることができる。

$R_1 \sim R_{38}$ が表すアルキル基以下、アリール基までは、いずれも基の一部に更に置換基を結合して炭素数を増やしていてもよく、置換基を有していなくてもよい。更に結合していてもよい置換基としては、好ましくは、炭素数1～4個のアルコキシ基、炭素数6～10個のアリール基、炭素数2～6個のアルケニル基を挙げることができ、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等も挙げることができる。その他、ハロゲン原子でもよい。たとえば、フッ素原子、塩素原子、沃素原子を挙げることができる。

【0026】

一般式(I)中の $R_1 \sim R_{15}$ で示す基は、そのうちの2つ以上が結合し、環を形成していてもよい。環は、 $R_1 \sim R_{15}$ で示す基の末端が直接結合して形成してもよい。炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上の元素を介して間接的に結びあい、環を形成していてもよい。 $R_1 \sim R_{15}$ のうちの2つ以上が結合して形成する環構造としては、フラン環、ジヒドロフラン環、ピラン環、トリヒドロピラン環、チオフェン環、ピロール環などに見られる環構造と同一の構造を挙げることができる。一般式(II)中の $R_{16} \sim R_{27}$ についても同様のことを言うことができる。2つ以上が直接又は間接に結合し、環を形成していてもよい。一般式(III)中の $R_{28} \sim R_{37}$ についても同様である。

一般式(I)～(III)は X^- を有する。一般式(I)～(III)が有する X^- は、酸のアニオンである。アニオンを形成している酸は、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸の中から選択される酸である。酸には1以上のフッ素原子が置換していることがより好ましい。又はその酸は、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基、からなる群から選択された少なくとも1種の有機基を有する。更に、その有機基は少なくとも1個のフッ素原子を更に置換していることがより好ましい。また、上記のベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸は、フッ素以外のハロゲン原子、水酸基、ニトロ基等で置換されていてもよい。

【0027】

X⁻のアニオンを形成するベンゼンスルホン酸などに結合するアルキル基は、例えば炭素数1～12のアルキル基である。アルキル基は、直鎖状でもよく、分岐状でもよく、環状でもよい。好ましくは1～25個のフッ素原子が置換している。具体的にはトリフロロメチル基、ペンタフロロエチル基、2, 2, 2-トリフロロエチル基、ヘプタフロロプロピル基、ヘプタフロロイソプロピル基、パーフロロブチル基、パーフロロオクチル基、パーフロロドデシル基、パーフロロシクロヘキシル基等を挙げることができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数1～4のパーフロロアルキル基が好ましい。

アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合するアルコキシ基は、炭素数が1～12のアルコキシ基である。アルコキシ基は、直鎖状でもよく、分岐状でもよく、環状でもよい。好ましくは1～25個のフッ素原子が置換している。具体的にはトリフロロメトキシ基、ペンタフロロエトキシ基、ヘプタフロロイソプロピルオキシ基、パーフロロブトキシ基、パーフロロオクチルオキシ基、パーフロロドデシルオキシ基、パーフロロシクロヘキシルオキシ基等を挙げることができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数1～4のパーフロロアルコキシ基が好ましい。

アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合するアシル基は、炭素数2～12、1～23個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロアセチル基、フロロアセチル基、ペンタフロロプロピオニル基、ペンタフロロベンゾイル基等を挙げることができる。

【0028】

アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合するアシロキシ基は、炭素数が2～12、1～23個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロアセトキシ基、フロロアセトキシ基、ペンタフロロプロピオニルオキシ基、ペンタフロロベンゾイルオキシ基等を挙げることができる。

アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合するスルホニル基としては、炭素数が1～12、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニル基、ペンタフロ

ロエタンスルホニル基、パーフロロブタンスルホニル基、パーフロロオクタンスルホニル基、ペンタフロロベンゼンスルホニル基、4-トリフロロメチルベンゼンスルホニル基等を挙げることができる。

アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合する上記スルホニルオキシ基としては、炭素数が1～12、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニルオキシ、パーフロロブタンスルホニルオキシ基、4-トリフロロメチルベンゼンスルホニルオキシ基等を挙げることができる。

アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合する上記スルホニルアミノ基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニルアミノ基、パーフロロブタンスルホニルアミノ基、パーフロロオクタンスルホニルアミノ基、ペンタフロロベンゼンスルホニルアミノ基等を挙げることができる。

【0029】

アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合する上記アリール基としては、炭素数が6～14、1～9個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはペンタフロロフェニル基、4-トリフロロメチルフェニル基、ヘプタフロロナフチル基、ノナフロロアントラニル基、4-フロロフェニル基、2,4-ジフロロフェニル基等を挙げることができる。

アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合する上記アラルキル基としては、炭素数が7～10、1～15個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはペンタフロロフェニルメチル基、ペンタフロロフェニルエチル基、パーフロロベンジル基、パーフロロフェネチル基等を挙げることができる。

アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合する上記アルコキシカルボニル基としては、炭素数が2～13、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメトキシカルボニル基、ペンタフロロエトキシカルボニル基、ペンタフロロフェノキシカルボニル

基、パーフロロブトキシカルボニル基、パーフロロオクチルオキシカルボニル基等を挙げることができる。

【 0 0 3 0 】

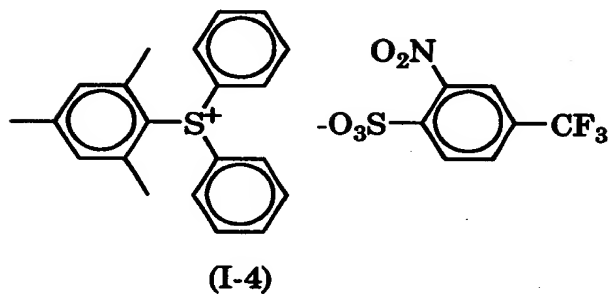
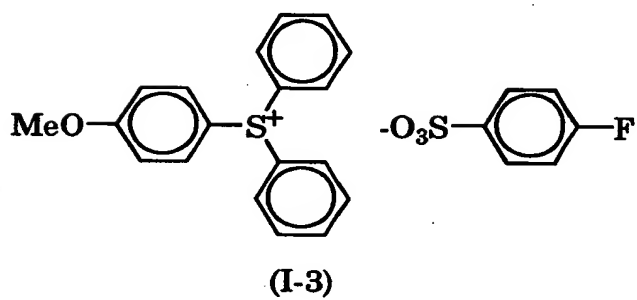
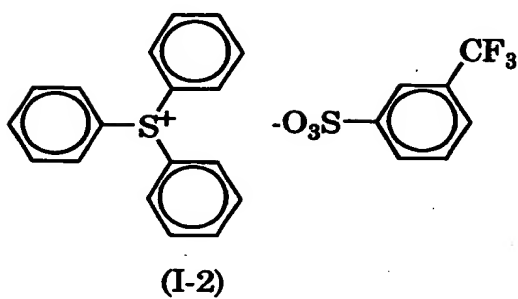
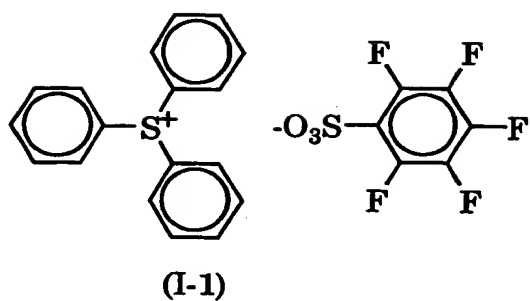
このようなアニオンの中で、最も好ましい X^- はフッ素置換ベンゼンスルホン酸アニオンであり、中でもペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオンが特に好ましい。

また、上記含フッ素置換基を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸は、さらに直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基（これらの炭素数範囲は前記のものと同様）、ハロゲン（フッ素を除く）、水酸基、ニトロ基等で置換されてもよい。

以下に、これらの一般式 (I) ~ (III) で表される化合物の具体例を示すが、これに限定されるものではない。

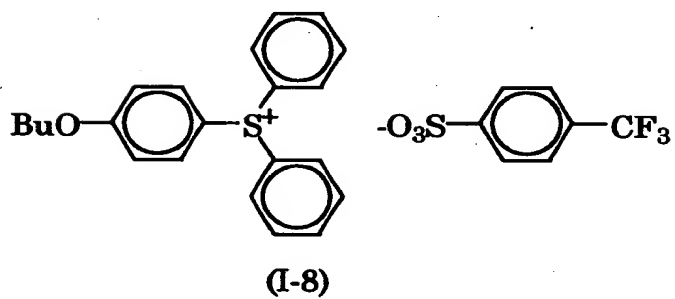
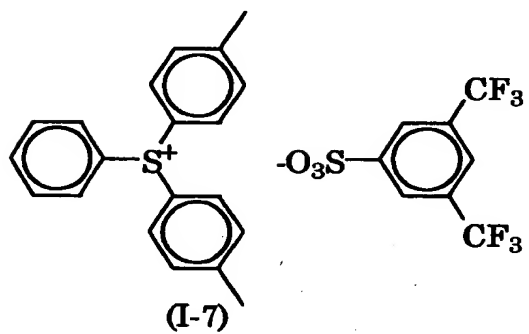
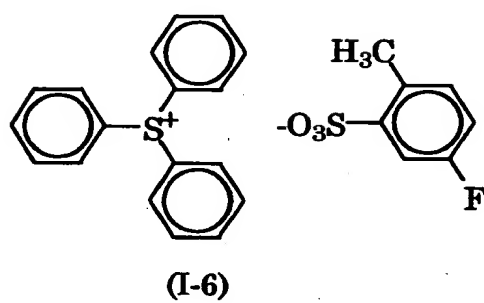
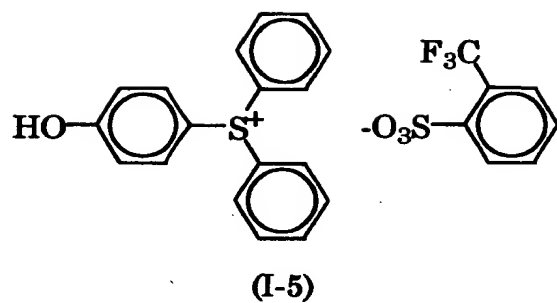
【 0 0 3 1 】

【化 8】



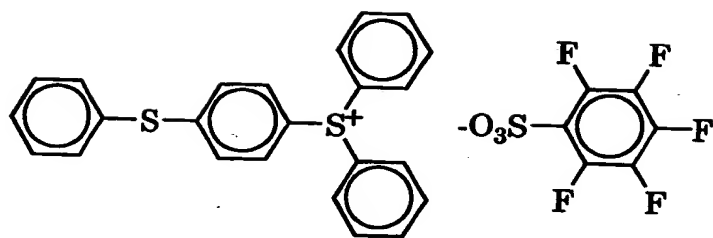
【0 0 3 2】

【化 9】

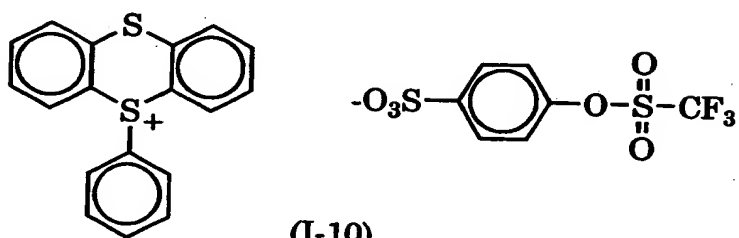


【0033】

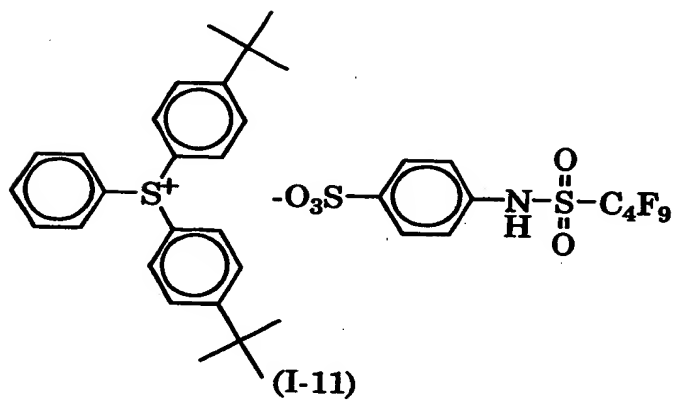
【化 10】



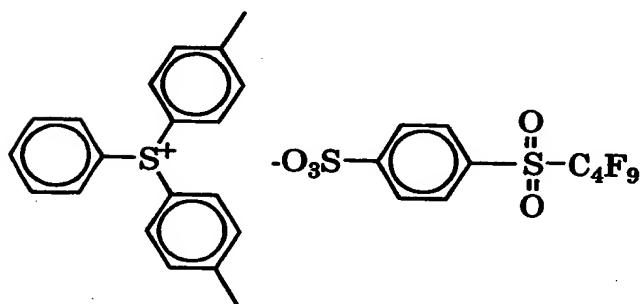
(I-9)



(I-10)



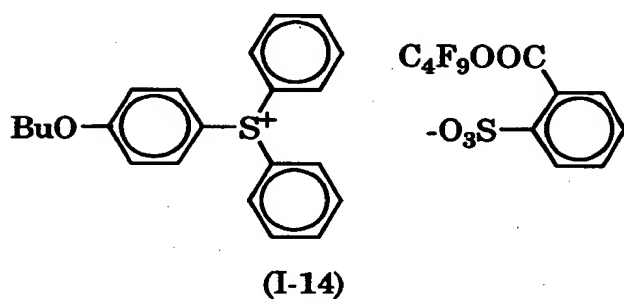
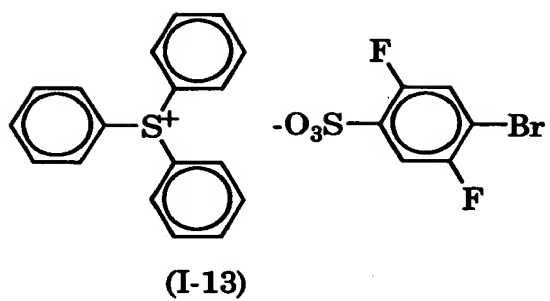
(I-11)



(I-12)

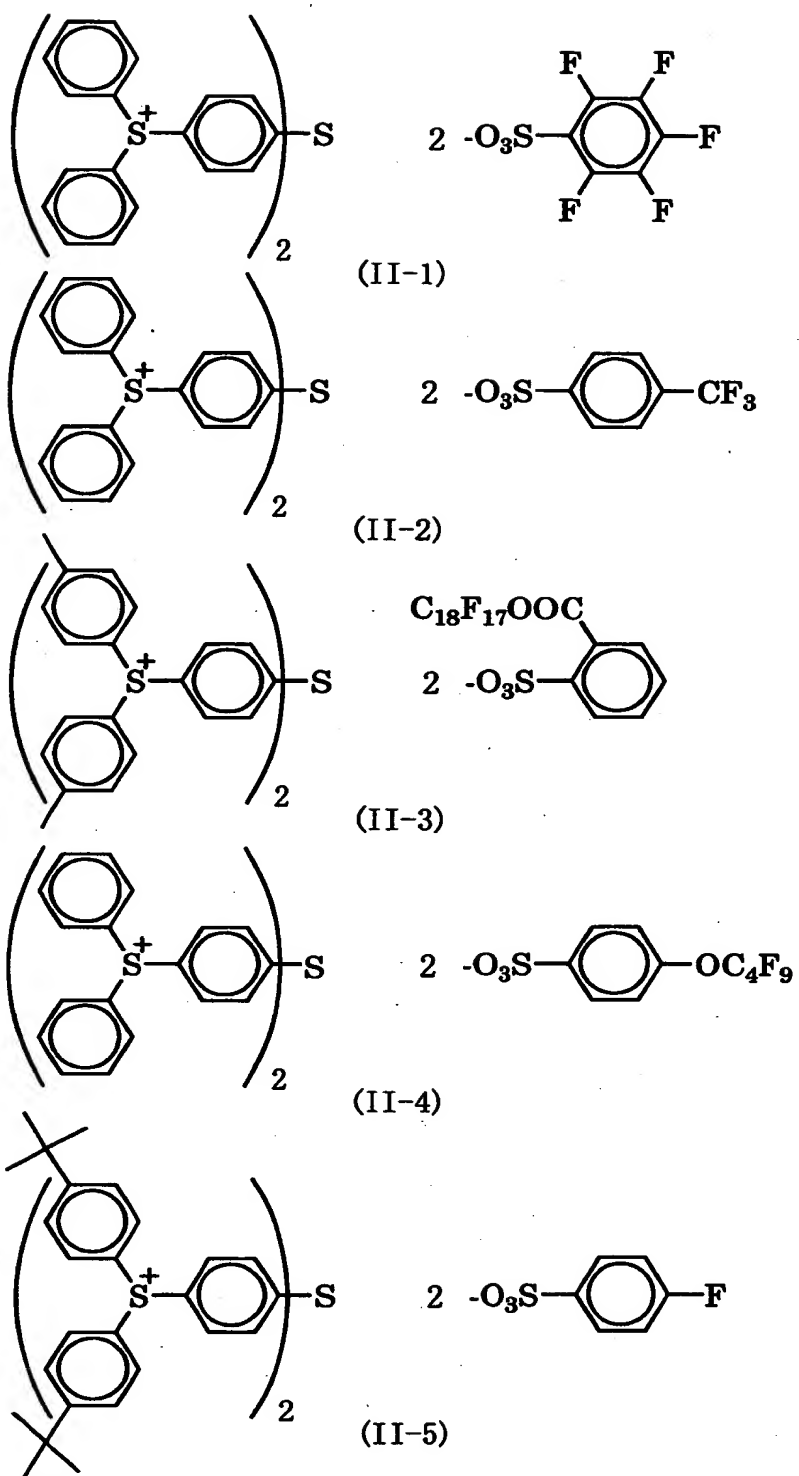
【0034】

【化 1 1】



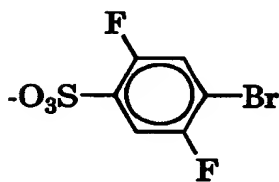
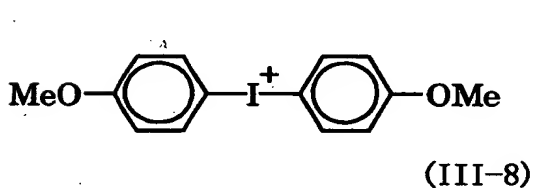
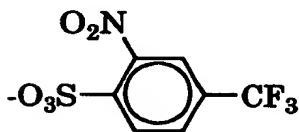
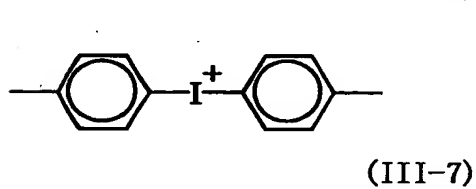
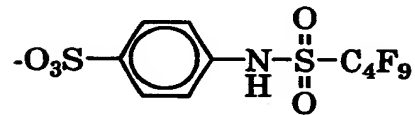
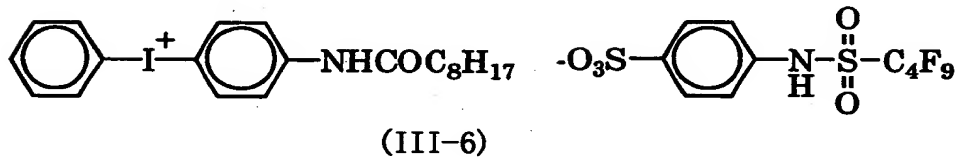
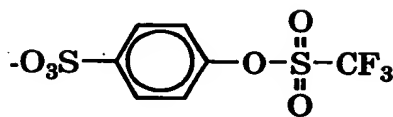
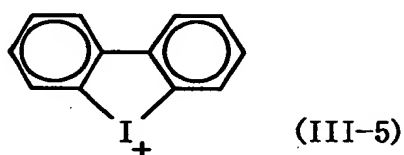
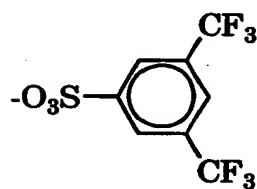
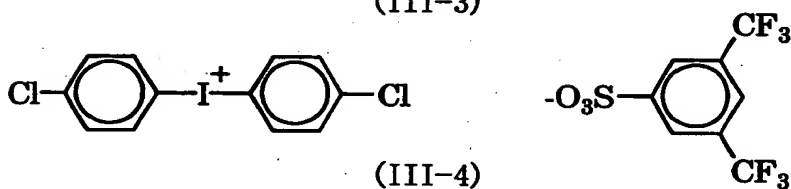
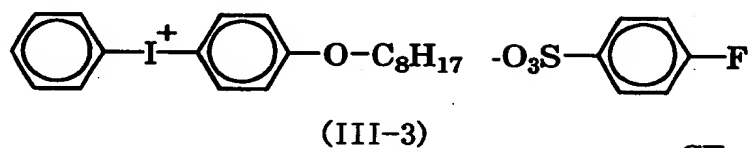
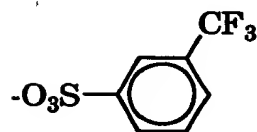
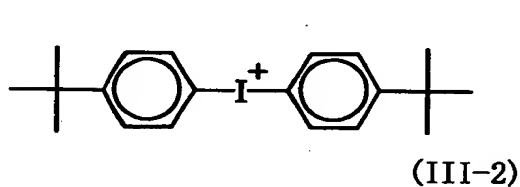
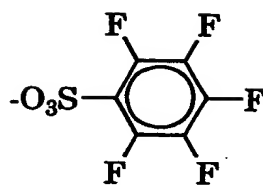
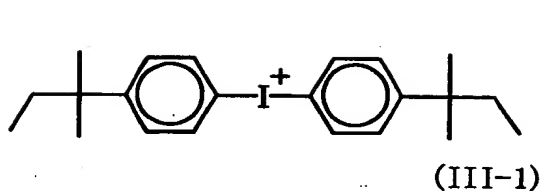
【0035】

【化 12】



【0036】

【化 13】



【0037】

一般式 (I)、一般式 (II) の化合物は、次のような方法で合成できる。例えば、アリールマグネシウムブロミドなどのアリールグリニャール試薬とフェニル

スルホキシドとを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するスルホン酸と塩交換する。別の方法もある。例えば、フェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸／五酸化二リンあるいは塩化アルミなどの酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法がある。また、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成できる。上記のいずれの方法でも、フェニルスルホキシドは、置換基をベンゼン環に置換させていてもよく、そのような置換基がなくてもよい。

一般式(III)の化合物は過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させることにより合成可能である。

本発明で使用する酸発生剤の含有量は、全ネガ型レジスト組成物の固形分に対し、0.1～20重量%が適当であり、好ましくは0.5～10重量%、更に好ましくは1～7重量%である。

【0038】

(他の光酸発生剤)

本発明においては、上記一般式(I)～一般式(III)で表わされる化合物以外に、あるいはこれらと共に、放射線の照射により分解して酸を発生する他の化合物を用いることができる。一般式(I)～一般式(III)で表わされる化合物とともに放射線の照射により分解して酸を発生する他の化合物を用いる場合には、放射線の照射により分解して酸を発生する他の化合物の比率は、モル比で100/0～20/80、好ましくは90/10～40/60、更に好ましくは80/20～50/50である。

【0039】

〔3〕本発明で使用する架橋剤

本発明のネガ型レジスト組成物では、アルカリ可溶性樹脂、酸発生剤とともに、酸により架橋する化合物(以下、適宜、酸架橋剤又は単に架橋剤と称する)を使用する。

架橋剤としては、フェノール誘導体を使用することができる。

好ましくは、分子量が1200以下、分子内にベンゼン環を3～5個含み、さ

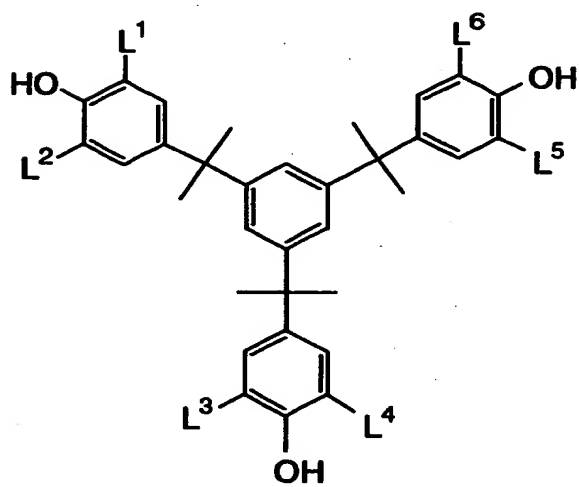
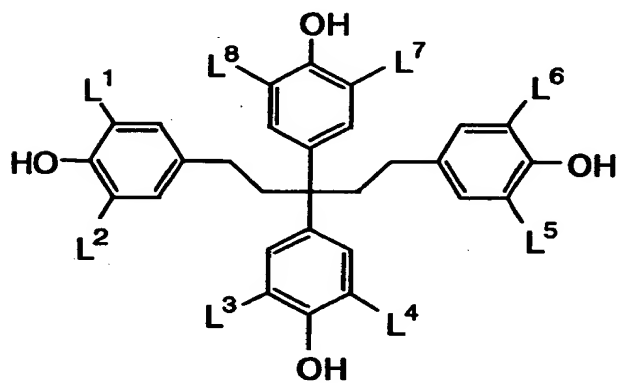
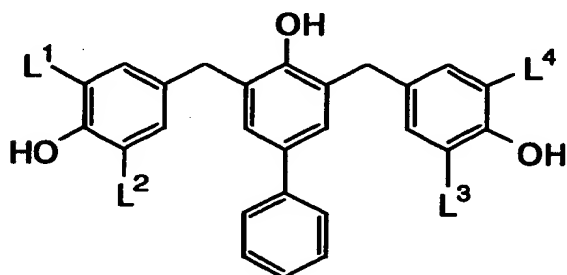
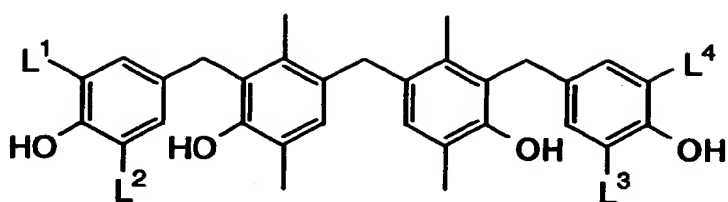
らにヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、そのヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基を少なくともいずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるフェノール誘導体を挙げることができる。このようなフェノール誘導体を用いることにより、本発明の効果をより顕著にすることができる。

ベンゼン環に結合するアルコキシメチル基としては、炭素数6個以下のものが好ましい。具体的にはメトキシメチル基、エトキシメチル基、*n*-プロポキシメチル基、*i*-プロポキシメチル基、*n*-ブトキシメチル基、*i*-ブトキシメチル基、*sec*-ブトキシメチル基、*t*-ブトキシメチル基が好ましい。さらに、2-メトキシエトキシ基及び、2-メトキシ-1-プロピル基の様に、アルコキシ置換されたアルコキシ基も好ましい。

これらのフェノール誘導体の内、特に好ましいものを以下に挙げる。

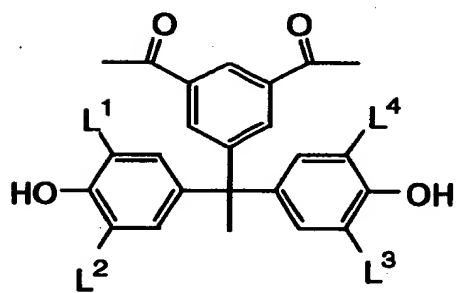
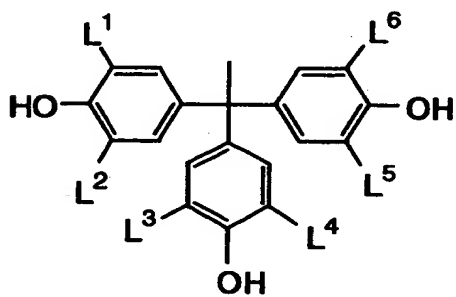
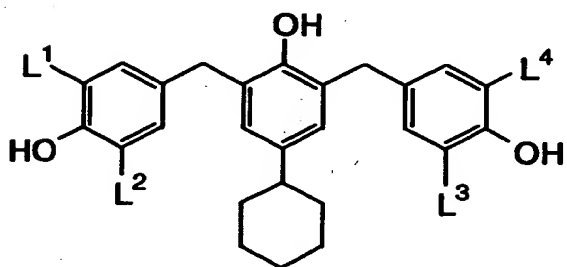
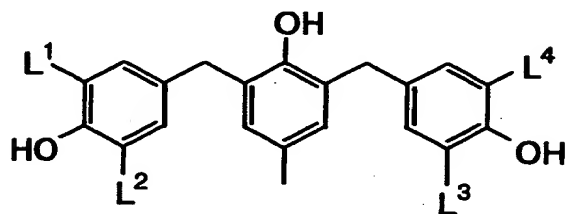
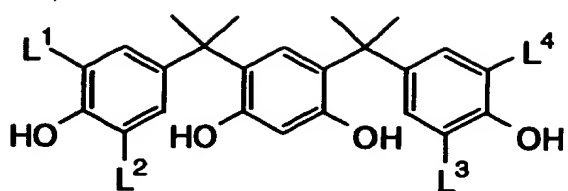
【0040】

【化 14】



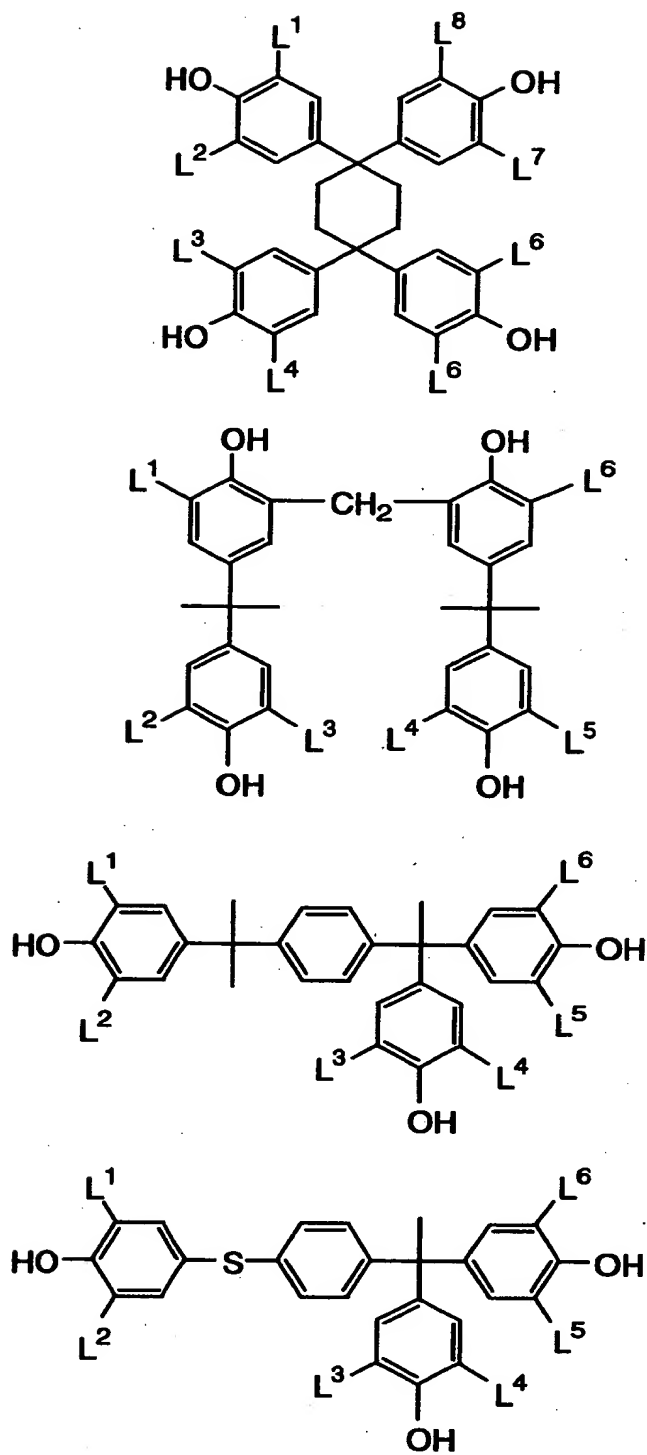
【0041】

【化 15】



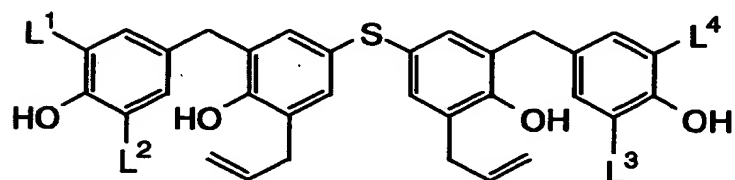
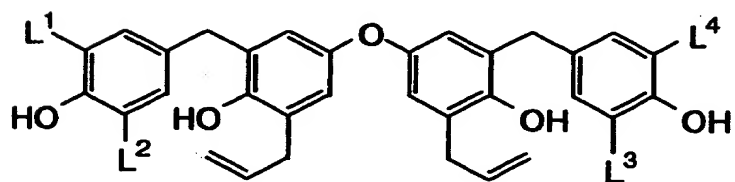
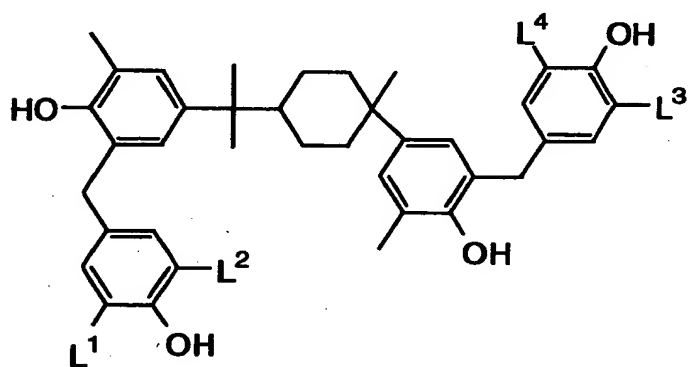
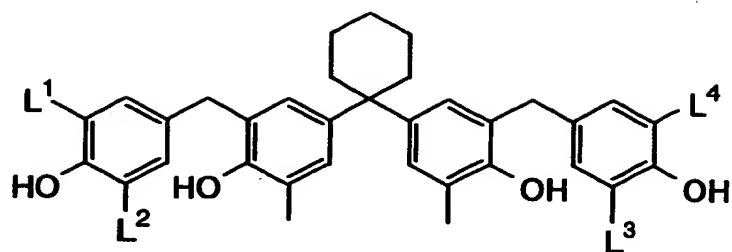
【0042】

【化 16】



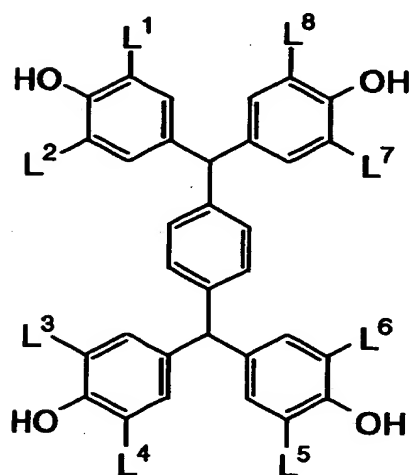
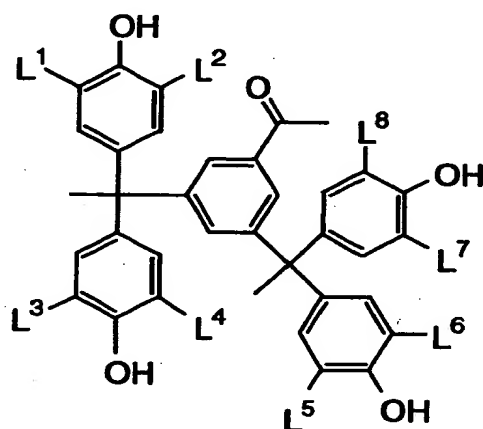
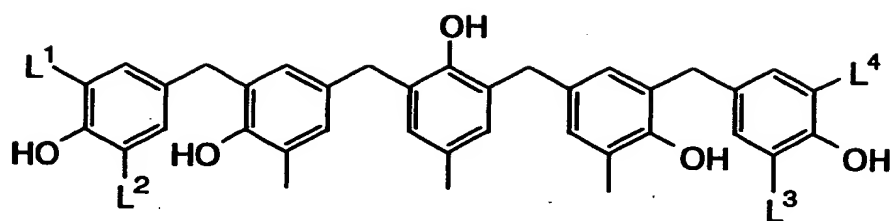
【0043】

【化 17】



【0044】

【化 18】



【0045】

(式中、 $L^1 \sim L^8$ は、同じであっても異なってもよく、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基又はエトキシメチル基を示す。)

ヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有さないフェノール化合物（上記式において $L^1 \sim L^8$ が水素原子である化合物）とホルムアルデヒドを塩基触媒下で反応させることによって得ることができ

る。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を60℃以下で行うことが好ましい。具体的には、特開平6-282067号、特開平7-64285号等に記載されている方法にて合成することができる。

アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体とアルコールを酸触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を100℃以下で行うことが好ましい。具体的には、欧州特許EP632003A1等に記載されている方法にて合成することができる。

このようにして合成されたヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、保存時の安定性の点で好ましいが、アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は保存時の安定性の観点から特に好ましい。

ヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、いずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるこのようなフェノール誘導体は、単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせて使用してもよい。

更に上記フェノール誘導体以外にも、下記の(i)、(ii)の化合物が架橋剤として使用できる。

(i) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物

(ii) エポキシ化合物

【0046】

これらの架橋剤については以下に詳細に説明する。

(i) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物としては、欧州特許公開（以下、「EP-A」と記載する）第0,133,216号、西独特許第3,634,671号、同第3,711,264号に開示された単量体及びオリゴマー—メラミン—ホルムアルデヒド縮合物並びに尿素—ホルムアルデヒド縮合物、EP-A第0,212,482号に開示されたアルコキシ置換化合物等を開示されたベンゾグアナミン—ホルムアルデヒド縮合物等が挙げられる。

更に好ましい例としては、例えば、少なくとも2個の遊離N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有するメラミン-ホルムアルデヒド誘導体が挙げられ、中でもN-アルコキシメチル誘導体が特に好ましい。

【0047】

(ii) エポキシ化合物としては、一つ以上のエポキシ基を含む、モノマー、ダイマー、オリゴマー、ポリマー状のエポキシ化合物を挙げることができる。例えば、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの反応生成物、低分子量フェノール-ホルムアルデヒド樹脂とエピクロルヒドリンとの反応生成物等が挙げられる。その他、米国特許第4,026,705号公報、英国特許第1,539,192号公報に記載され、使用されているエポキシ樹脂を挙げることができる。

【0048】

本発明においては、上記のフェノール誘導体が好ましい。

上記のフェノール誘導体に加え、例えば上述のような他の架橋剤(i)、(ii)を併用することもできる。

上記のフェノール誘導体に加えて併用しうる他の架橋剤の比率は、モル比で100/0~20/80、好ましくは90/10~40/60、更に好ましくは80/20~50/50である。

【0049】

架橋剤は、全レジスト組成物固形分中、3~70重量%、好ましくは5~50重量%の添加量で用いられる。架橋剤の添加量が3重量%未満であると残膜率が低下し、また、70重量%を越えると解像力が低下し、更にレジスト液の保存時の安定性の点で余り好ましくない。

〔4〕本発明に使用される溶剤

本発明の組成物は、上記各成分を溶剤に溶かして支持体上に塗布する。

本発明のポジ型フォトリソレジスト組成物は、(D)混合溶剤を含有する。

(D)成分としては、プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートのうち少なくとも1種(A群の溶剤ともいう)と、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル、酢酸エステル、鎖状ケトン及びアルコキ

シアルキルプロピオネートのうち少なくとも1種（B群の溶剤ともいう）及び／又は γ -ブチロラクトン、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネート（C群の溶剤ともいう）とを含有する混合溶剤である。

即ち、(D)成分としては、A群の溶剤とB群の溶剤との組み合わせ、A群の溶剤とC群の溶剤との組み合わせ、A群の溶剤とB群の溶剤とC群の溶剤との組み合わせを用いる。

【0050】

プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートとしては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネートを好ましく挙げることができる。

【0051】

プロピレングリコールモノアルキルエーテルとしては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルを好ましく挙げることができる。

乳酸アルキルとしては、乳酸メチル、乳酸エチルを好ましく挙げることができる。

酢酸エステル溶剤としては酢酸ブチル、酢酸ペンチル、酢酸ヘキシルを好ましく挙げることができ、より好ましくは酢酸ブチルである。

鎖状ケトンとしてはヘプタノンが挙げられ、ヘプタノンとしては、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノンを挙げることができ、好ましくは2-ヘプタノンである。

アルコキシアルキルプロピオネートとしては、3-エトキシエチルプロピオネート、3-メトキシメチルプロピオネート、3-メトキシエチルプロピオネート、3-エトキシメチルプロピオネートを好ましく挙げることができる。

【0052】

上記A群の溶剤とB群の溶剤の使用重量比率（A：B）は、90：10～15：85が好ましく、より好ましくは85：15～20：80であり、更に好まし

くは 80 : 20 ~ 25 : 75 である。

上記 A 群の溶剤と C 群の溶剤の使用重量比率 (A : C) は、99.9 : 0.1 ~ 75 : 25 が好ましく、より好ましくは 99 : 1 ~ 80 : 20 であり、更に好ましくは 97 : 3 ~ 85 : 15 である。

【0053】

この 3 種の溶剤を組み合わせる場合には、C 群の溶剤の使用重量比率は、全溶剤に対して 0.1 ~ 25 重量% が好ましく、より好ましくは 1 ~ 20 重量%、更に好ましくは 3 ~ 17 重量% である。

本発明において、上記各成分を含むレジスト組成物の固形分を、上記混合溶剤に固形分濃度として 3 ~ 25 重量% 溶解することが好ましく、より好ましくは 5 ~ 22 重量% であり、更に好ましくは 7 ~ 20 重量% である。

【0054】

本発明の組成物は、上記各成分を本発明の (D) 成分の混合溶剤に溶かして支持体上に塗布する。本発明では、(D) 成分の混合溶剤に加えて他の溶剤を適宜混合してもよい。このような他の溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トルエン、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N, N, N', N'-テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、 β -メトキシイソ酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル等が好ましく、これらの溶媒を (d) の混合溶剤に加えて、1 種以上混合して使用してもよい。これらの他の溶剤の添加量は、(D) 成分の混合溶剤の 100 重量部に対して、通常 100 重量部以下である。

【0055】

〔5〕本発明の組成物に使用される他の成分

本発明のネガ型レジスト組成物には必要に応じて、更に有機塩基性化合物、界面活性剤、染料などを含有させることができる。

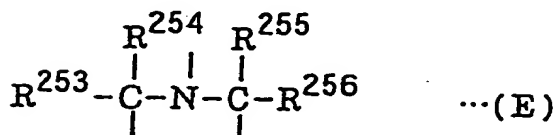
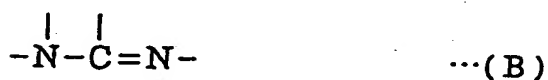
1. 有機塩基性化合物

本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。

化学的環境として、下記式 (A) ~ (E) の構造を有する含窒素塩基性化合物が好ましい。

【0056】

【化19】



【0057】

ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数 1 ~ 6 個のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 個のアミノアルキル基、炭素数 1 ~ 6 個のヒドロキシアルキル基又は炭素数 6 ~ 20 個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、 R^{251} と R^{252} は、互いに結合して環を形成してもよい。

R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、同一でも異なってもよく、炭素数 1 ~ 6 個のアルキル基を表す。

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を 2 個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ

基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0058】

好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0059】

特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4, 5-ジフェニルイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメ

チル) - 5 - メチルピラジン、ピリミジン、2, 4 - ジアミノピリミジン、4, 6 - ジヒドロキシピリミジン、2 - ピラゾリン、3 - ピラゾリン、N - アミノモルフォリン、N - (2 - アミノエチル) モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(酸発生剤) / (有機塩基性化合物) (モル比) = 2. 5 ~ 3 0 0 であることが好ましい。該モル比が2. 5 未満では低感度となり、解像力が低下する場合があります、また、3 0 0 を越えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合がある。(酸発生剤) / (有機塩基性化合物) (モル比) は、好ましくは5. 0 ~ 2 0 0、更に好ましくは7. 0 ~ 1 5 0 である。これら含窒素塩基性化合物の添加は、レジスト膜の引き置き経時安定性 (PCD 安定性及び PED 安定性) を改善する効果がある。

ここで、PCD (Post Coating Delay) 安定性とは、基板にレジスト組成物を塗布後、照射装置内あるいは装置外に放置した場合の塗膜安定性であり、また、PED (Post Exposure Delay) 安定性とは、照射後に加熱操作を行うまでの間、照射装置内あるいは装置外に放置した場合の塗膜安定性である。

【 0 0 6 0 】

2. 界面活性剤類

本発明のネガ型レジスト組成物には、界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソル

ビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリストアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, EF352 (新秋田化成(株)製)、メガファックF171, F173 (大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC430, FC431 (住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106 (旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341 (信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフロ- No. 75, No. 95 (共栄社油脂化学工業(株)製)、トロイゾルS-366 (トロイケミカル(株)製)等を挙げることができる。

尚、フッ素系及びシリコン系界面活性剤のうち少なくとも1種の界面活性剤が配合されることが好ましい。また、フッ素原子と珪素原子の両方を有する界面活性剤が配合されることが好ましい。これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、米国特許5360692号、米国特許5529881号、米国特許5296330号、米国特許5436098号、米国特許5576143号、米国特許5296143号、米国特許5294511号、及び、米国特許5824451号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08 (大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106 (旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366 (トロイケミカル社製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341 (信越化学工業(株)製)もしリコン系界面活性剤として用いることができる。

これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当た

り、通常、0.001～2重量部、好ましくは0.01～1重量部である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。これらの界面活性剤の添加により、レジスト膜の面内均一性が増し、解像力が向上する効果がある。

3. 染料

好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業株式会社製）、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、ローダミンB（CI45170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等を挙げることができる。

【0061】

精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板（例：シリコン／二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等）上に、本発明のネガ型フォトレジスト組成物を塗布し、次に電子線又はX線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

本発明のネガ型フォトレジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンである。

【 0 0 6 2 】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

1. 構成素材の合成例

(1) アルカリ可溶性樹脂

1) 3-*t*-ブトキシスチレン 17.6 g を乾燥 THF 27 g に加えた後、窒素気流下 70℃ に加熱した。反応温度が安定したところで、和光純薬(株)製アゾ系ラジカル開始剤 V-601 を前記モノマーの 2 モル% 加え、反応を開始させた。3 時間反応させた後、再び V-601 を 2 モル% 加え、さらに 3 時間反応させた。反応混合物を THF で希釈し、大量のメタノール中に投入し、析出させた。得られたポリマーを常法により塩酸酸性溶液下で分解し、ヘキサン中に析出させ、さらに再沈殿精製を二度繰り返し、減圧下乾燥して (P-1) を得た。THF 溶媒 GPC 測定により、分子量 (M_w : ポリスチレン換算)、分子量分散度 (M_w/M_n) を求めた。

2) モノマーを変更した以外は、ほぼ同様にして (P-2) ~ (P-4)、(P-6)、(P-7)、(P-11) を得た。

【 0 0 6 3 】

3) 3-アセトキシスチレン 16.2 g を乾燥 THF 24 g に加えた後、窒素気流下 70℃ に加熱した。反応温度が安定したところで、和光純薬(株)製アゾ系ラジカル開始剤 V-60 を前記モノマーの 2 モル% 加え、反応を開始させた。3 時間反応させた後、再び V-60 を 2 モル% 加え、さらに 3 時間反応させた。反応混合物を THF で希釈し、大量のメタノール中に投入し、析出させた。得られたポリマーを常法により塩基性条件溶液下で加水分解し、ヘキサン中に析出させ、さらに再沈殿精製を二度繰り返し、減圧下乾燥して (P-5) を得た。

【 0 0 6 4 】

4) 上記 1) と同様にして得たポリマー (P-1) 12 g を、乾燥プロピレン

グリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、 β -シクロヘキシルエチルビニルエーテル 1.0 g、p-トルエンスルホン酸 10 mg を加え、室温にて 1 時間攪拌し、トリエチルアミンを加えた。

反応液を水に注いで析出した粉体をろ過して集め、減圧乾燥して (P-9) を得た。

5) 上記 4) に類似の方法で、試薬に応じて常法により (P-8)、(P-10) を得た。

【0065】

6) 3-ヒドロキシスチレン 11.3 g, 4-*t*-ブトキシスチレン 5.3 g を乾燥 THF 30 g に加えた後、窒素気流下 70℃ に加熱した。反応温度が安定したところで、和光純薬 (株) 製アゾ系ラジカル開始剤 V-601 を前記モノマーの 2 モル% 加え、反応を開始させた。3 時間反応させた後、再び V-601 を 2 モル% 加え、さらに 3 時間反応させた。反応混合物を THF で希釈し、大量のメタノール中に投入し、析出させた。さらに再沈殿精製を二度繰り返し、減圧下乾燥して (P-12) を得た。

7) 上記 6) と同様にして、(P-13) を得た。

【0066】

8) 3-*t*-ブトキシスチレン 17.6 g を -78℃ の脱気乾燥 THF 中、*s*-ブチルリチウムを開始剤としてリビングアニオン重合した。3 時間の反応後、脱気したメタノールで反応を終了した。更に、大量のメタノール中に投入し、析出した粉体をろ過して集め、更に再沈殿精製を 2 度繰り返し、減圧乾燥して樹脂を得た。常法により、塩酸酸性下、*t*-ブトキシ基を分解してポリマー (P-21) を得た。

9) 開始剤量を調節して同様な操作を行い、ポリマー (P-22) を得た。

10) モノマーとしてそれぞれ、10 重量%、20 重量%、30 重量% を 4-*t*-ブトキシスチレンに置き換え、開始剤量を調節して、8) と同様の操作を行い、それぞれポリマー (P-23) ~ (P-28) を得た。

11) 3-*t*-ブトキシスチレン / 4-*t*-ブトキシスチレン = 60 / 40 (重量比) の混合物をモノマー原料として、1) と同様の操作を行い、ポリマーを得

た。得られたポリマーのアセトン希薄溶液からの分別沈殿を行い、ポリマー（P-29）を得た。

12) 開始剤量を調節して11)と同様の操作を行い、ポリマー（P-30）を得た。

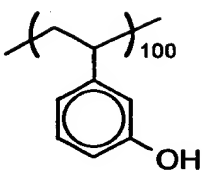
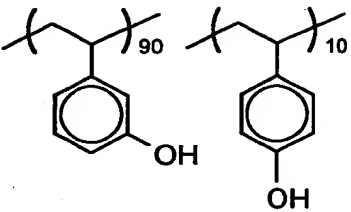
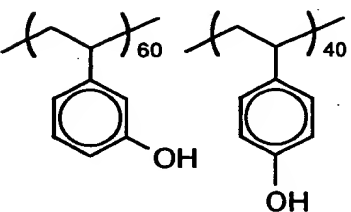
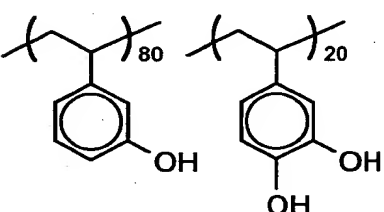
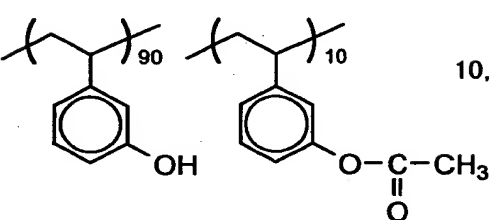
13) モノマーの20モル%を3, 4-ジ-tert-ブトキシスチレンに置き換え、開始剤量を調節して8)と同様の操作を行い、ポリマー（P-31）、（P-32）を得た。

14) 開始剤量を調節して8)と同様の操作を行い得たポリマーを定法によりそれぞれ保護して、それぞれポリマー（P-33）、（P-34）、（P-37）～（P-40）を得た。

15) 上記10)と同様に、モノマーを一部置き換え、開始剤量を調節して、8)と同様な操作を行い、それぞれポリマー（P-35）、（P-36）、（P-41）～（P-44）を得た。

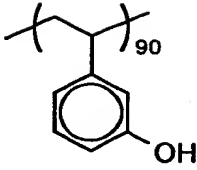
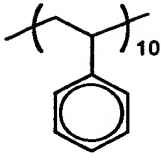
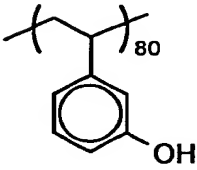
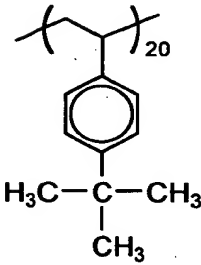
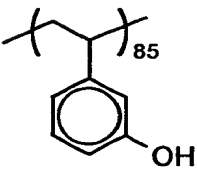
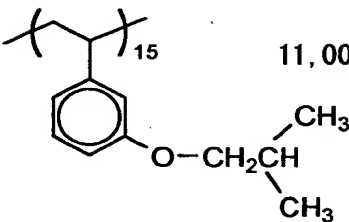
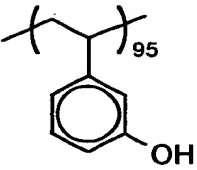
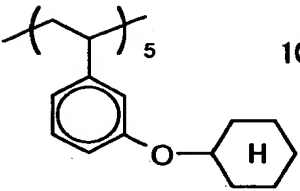
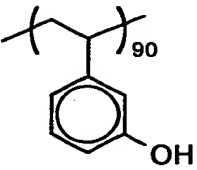
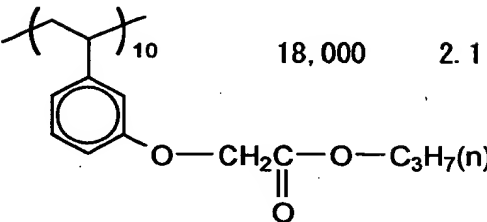
【0067】

【化 20】

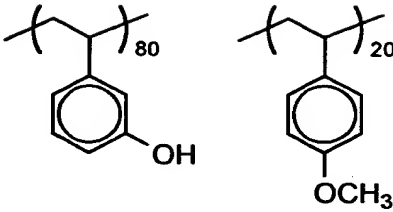
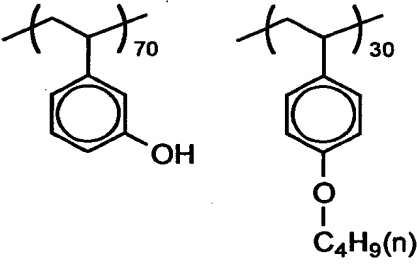
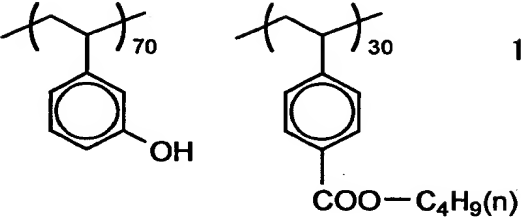
	Mw	Mw/Mn
P-1 	10,000	1.7
P-2 	8,000	1.8
P-3 	12,000	2.0
P-4 	9,000	2.2
P-5 	10,000	1.9

【0068】

【化 2 1】

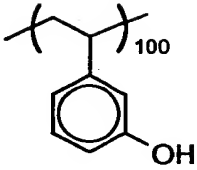
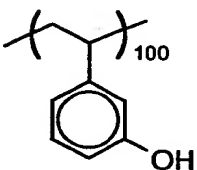
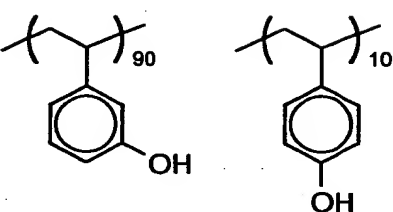
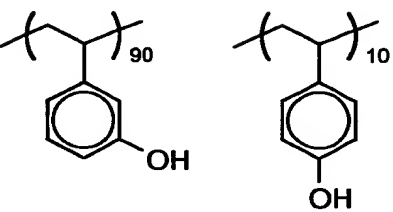
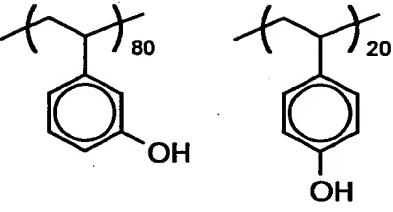
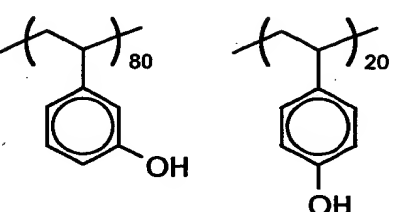
			Mw	Mw/Mn
P-6			13,000	2.3
P-7			15,000	2.3
P-8			11,000	1.8
P-9			10,000	2.0
P-10			18,000	2.1

【化 2 2】

		Mw	Mw/Mn
P-11		20,000	1.9
P-12		16,000	1.6
P-13		14,000	1.8

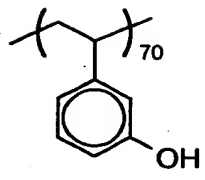
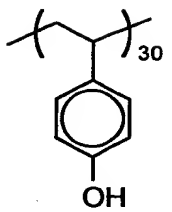
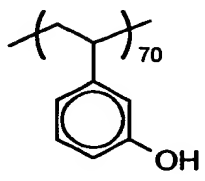
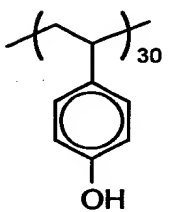
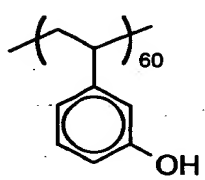
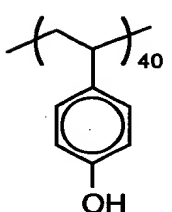
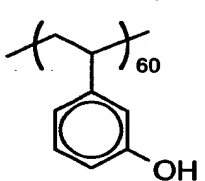
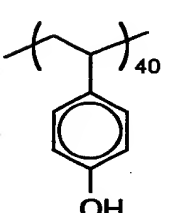
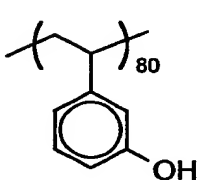
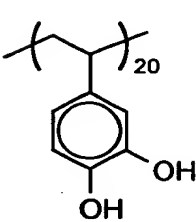
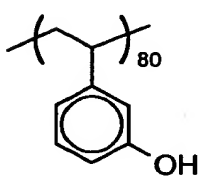
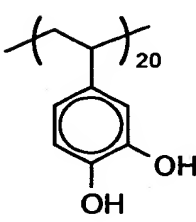
【 0 0 6 9】

【化 2.3】

		Mw	Mw/Mn
P-21		5,500	1.1
P-22		11,000	1.1
P-23		7,000	1.1
P-24		13,000	1.1
P-25		8,000	1.2
P-26		15,000	1.2

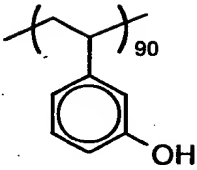
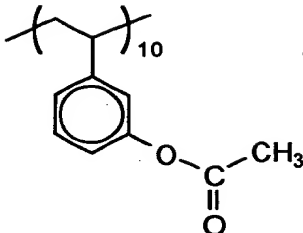
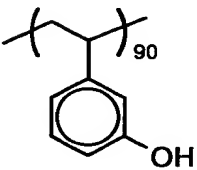
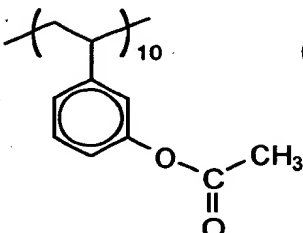
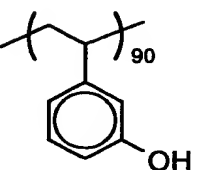
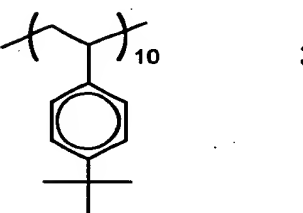
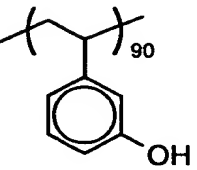
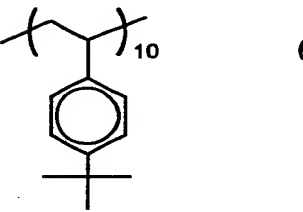
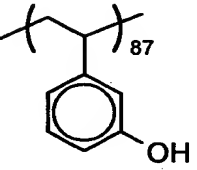
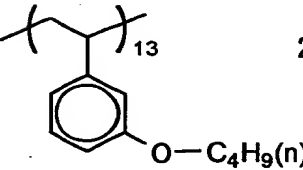
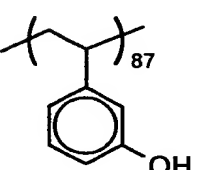
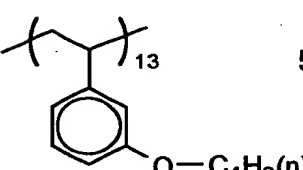
【0 0 7 0】

【化 2 4】

			Mw	Mw/Mn
P-27			8,500	1.3
P-28			16,000	1.3
P-29			9,000	1.35
P-30			17,000	1.35
P-31			4,500	1.1
P-32			10,000	1.1

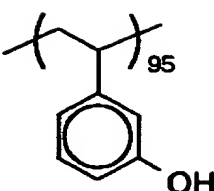
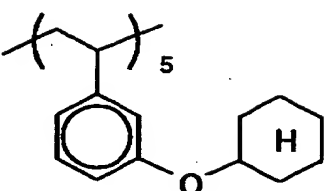
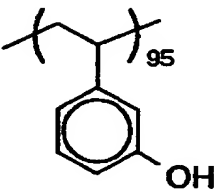
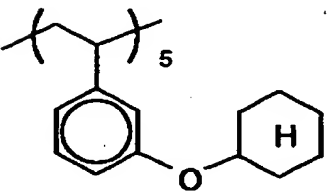
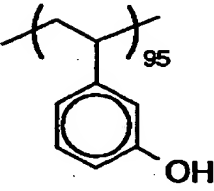
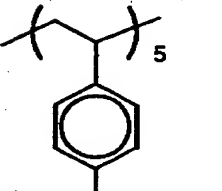
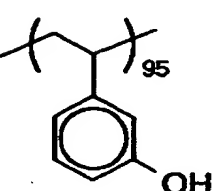
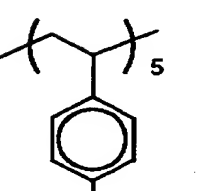
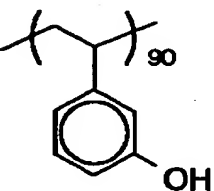
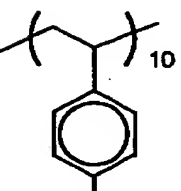
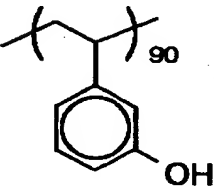
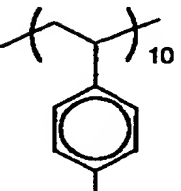
【0071】

【化 2 5】

			Mw	Mw/Mn
P-33			3,000	1.1
P-34			6,000	1.1
P-35			3,200	1.2
P-36			6,500	1.2
P-37			2,700	1.1
P-38			5,500	1.1

【 0 0 7 2 】

【化 26】

			Mw	Mw/Mn
P-39			2,300	1.1
P-40			4,800	1.1
P-41			2,100	1.2
P-42			4,300	1.2
P-43			3,800	1.1
P-44			7,700	1.1

【0073】

(2) 酸発生剤

1) ペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の合成

ペンタフロロベンゼンスルホンクロリド 25 g を氷冷下メタノール 100 ml に溶解させ、これに 25% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 100 g をゆっくり加えた。室温で 3 時間攪拌するとペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液が得られた。この溶液をスルホニウム塩、ヨードニウム塩との塩交換に用いた。

【0074】

2) トリフェニルスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネートの合成

ジフェニルスルホキシド 50 g をベンゼン 800 ml に溶解させ、これに塩化アルミニウム 200 g を加え、24 時間還流した。反応液を氷 2 L にゆっくりと注ぎ、これに濃塩酸 400 ml を加えて 70℃ で 10 分加熱した。この水溶液を酢酸エチル 500 ml で洗浄し、ろ過した後ヨウ化アンモニウム 200 g を水 400 ml に溶解したものを加えた。析出した粉体をろ取、水洗した後酢酸エチルで洗浄、乾燥するとトリフェニルスルホニウムヨージドが 70 g 得られた。

トリフェニルスルホニウムヨージド 30.5 g をメタノール 1000 ml に溶解させ、この溶液に酸化銀 19.1 g を加え、室温で 4 時間攪拌した。溶液をろ過し、これに過剰量のペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液を加えた。反応液を濃縮し、これをジクロロメタン 500 ml に溶解し、この溶液を 5% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、および水で洗浄した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮するとトリフェニルスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネート (I-1) が得られた。

【0075】

3) ジ(4-*t*-アミルフェニル)ヨードニウムペンタフロロベンゼンスルホネートの合成

t-アミルベンゼン 60 g、ヨウ素酸カリウム 39.5 g、無水酢酸 81 g、ジクロロメタン 170 ml を混合し、これに氷冷下濃硫酸 66.8 g をゆっくり滴下した。氷冷下 2 時間攪拌した後、室温で 10 時間攪拌した。反応液に氷冷下、水 500 ml を加え、これをジクロロメタンで抽出、有機相を炭酸水素ナトリ

ウム、水で洗浄した後濃縮するとジ(4-*t*-アミルフェニル)ヨードニウム硫酸塩が得られた。この硫酸塩を、過剰量のペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液に加えた。この溶液に水500mlを加え、これをジクロロメタンで抽出、有機相を5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、および水で洗浄した後濃縮するとジ(4-*t*-アミルフェニル)ヨードニウムペンタフロロベンゼンスルホネート(III-1)が得られた。

その他の化合物についても上記と同様の方法を用いて合成できる。

【0076】

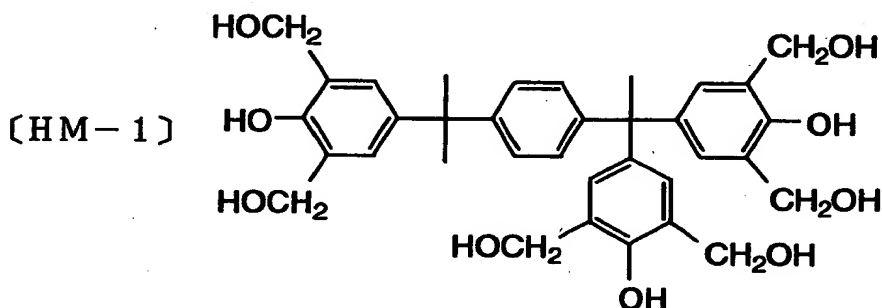
(3) 架橋剤

架橋剤〔HM-1〕の合成

1-〔 α -メチル- α -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-〔 α , α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル〕ベンゼン20g(本州化学工業(株)製Trisp-PA)を10%水酸化カリウム水溶液に加え、攪拌、溶解した。次にこの溶液を攪拌しながら、37%ホルマリン水溶液60mlを室温下で1時間かけて徐々に加えた。さらに室温下で6時間攪拌した後、希硫酸水溶液に投入した。析出物をろ過し、十分水洗した後、メタノール30mlより再結晶することにより、下記構造のヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体〔HM-1〕の白色粉末20gを得た。純度は92%であった(液体クロマトグラフィー法)。

【0077】

【化27】



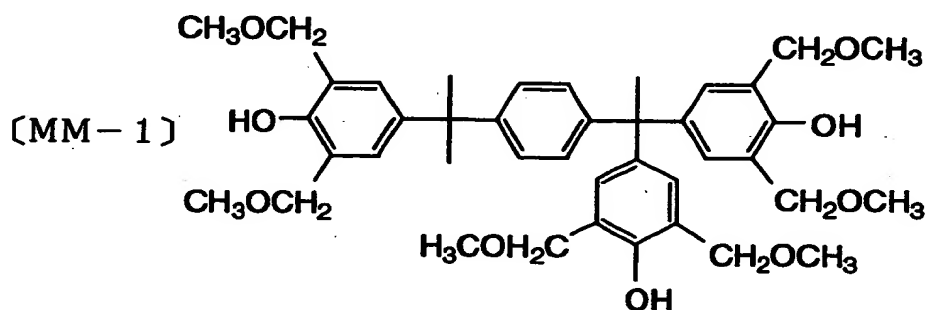
【0078】

架橋剤〔MM-1〕の合成

上記合成例で得られたヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体〔HM-1〕20gを1リットルのメタノールに加え、加熱攪拌し、溶解した。次に、この溶液に濃硫酸1mlを加え、12時間加熱還流した。反応終了後、反応液を冷却し、炭酸カリウム2gを加えた。この混合物を十分濃縮した後、酢酸エチル300mlを加えた。この溶液を水洗した後、濃縮乾固させることにより、下記構造のメトキシメチル基を有するフェノール誘導体〔MM-1〕の白色固体22gを得た。純度は90%であった（液体クロマトグラフィー法）。

【0079】

【化28】

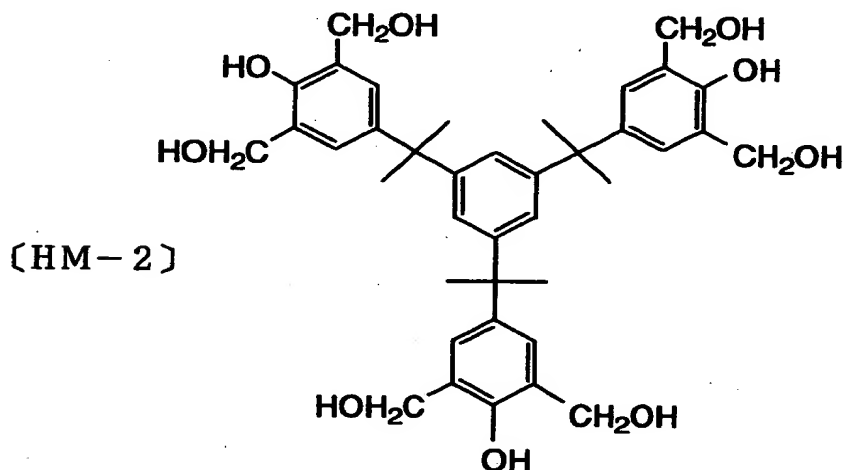


【0080】

さらに、同様にして以下に示すフェノール誘導体を合成した。

【0081】

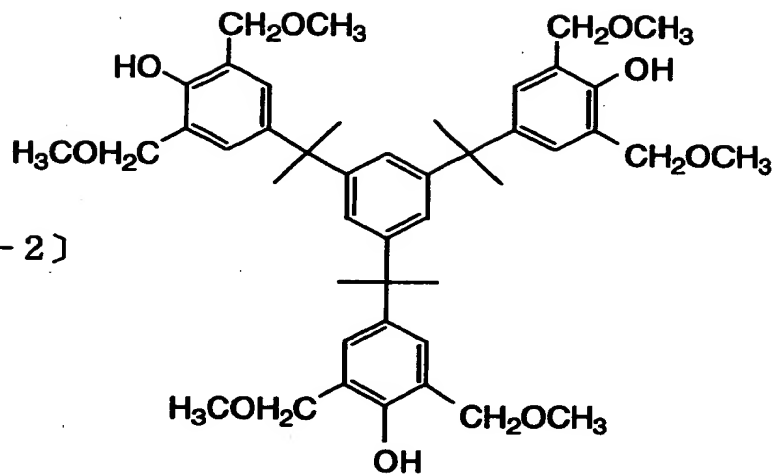
【化29】



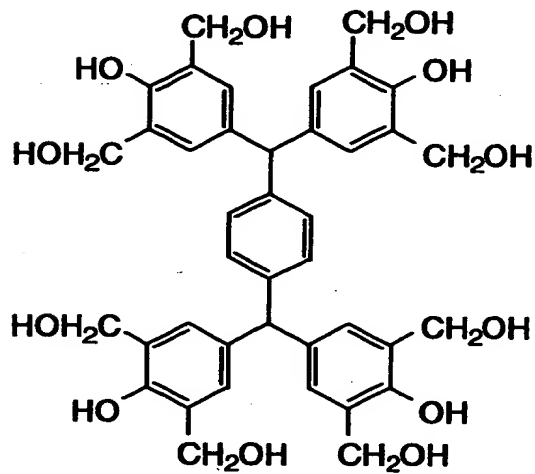
【0082】

【化 3 0】

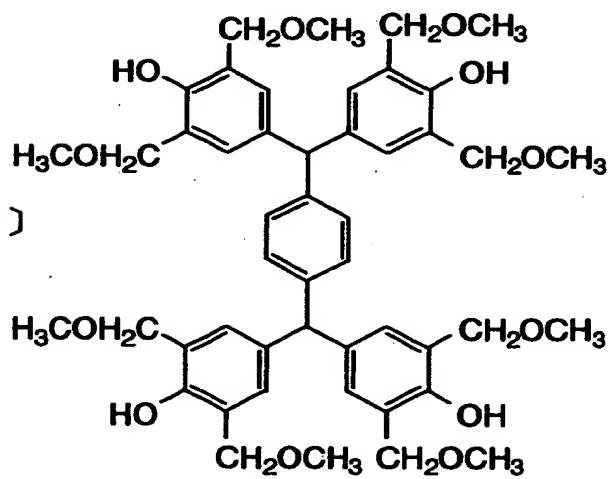
〔MM-2〕



〔HM-3〕

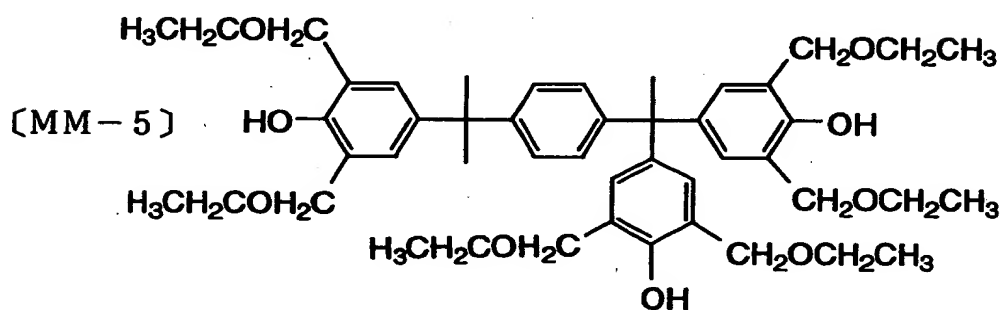
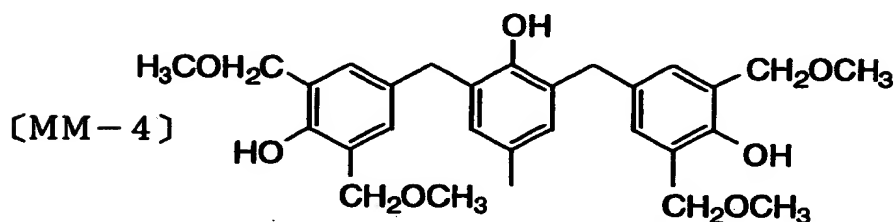
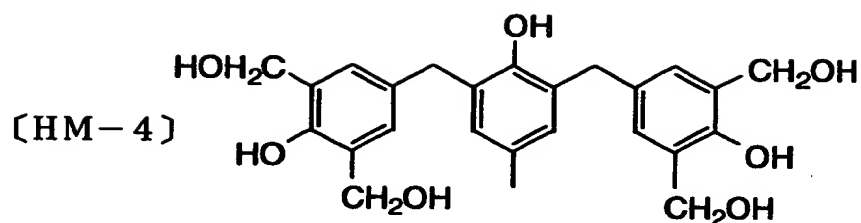


〔MM-3〕



【0 0 8 3】

【化 3 1】



【0 0 8 4】

2. 実施例

(1) レジストの塗設

上記の合成例から選んだ本発明を構成する化合物と比較用化合物を用いて、下記表 1 に示す組成のフォトリソレジスト組成物の溶液を調整した。

各試料溶液を 0.1 μm のフィルターで濾過したのち、スピンコーターを利用して、シリコンウェハー上に塗布し、110℃、90 秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥して、膜厚 0.3 μm のレジスト膜を得た。

【0 0 8 5】

【表 1】

表-1

	樹 脂 (0.98g)	酸発生剤 (0.06g)	架橋剤 (0.31g)	有機塩基性化合物 (0.0018g)	界面活性剤 (100ppm*)	溶 剤 (8.65g)
実施例 1	P-1	I-1	MM-1	1	S-1	a1/b4=80/20
2	P-2	I-2	MM-4	"	"	a1/b5=70/30
3	P-4	I-7	MM-3	なし	"	a1/b1=60/40
4	P-6	I-8	CL-1	1	"	a1/c3=95/5
5	P-7	I-9	MM-2	"	"	a1/c1=93/7
6	P-9	II-1	MM-3	"	"	a1/c2=90/10
7	P-11	II-4	MM-1	"	"	a2/b4=80/20
8	P-12	III-1	CL-2	なし	"	a2/b5=70/30
9	P-21	III-3	MM-4	1	"	a2/c1=95/5
10	P-23	I-1	MM-1	"	"	a1/b4/c1=75/20/5
11	P-33	II-2	MM-3	"	"	a1/b4/c2=80/15/5
12	P-38	III-2	MM-2	"	"	a1/b4/c3=72/20/8
13	P-40	PAG-1	MM-4	"	"	a1/b1/c1=70/25/5
14	P-41	PAG-2	MM-3	"	"	a1/b1/c2=75/20/5
15	Polymer-1	I-2	MM-1	"	"	a1/b1/c3=72/20/8
16	Polymer-2	II-1	MM-2	"	"	a2/b4/c1=65/30/5
比較例						
1	Polymer-1	PAG-1	MM-1	1	S-1	a1
2	Polymer-2	I-1	CL-1	"	"	a1

* 対固形分

【0086】

表 1 において使用した略号は下記の内容を示す。

【0087】

<樹脂>

Polymer-1: ポリ (p-ヒドロキシスチレン)

 $M_w = 10,000$ 、 $M_w/M_n = 1.4$

Polymer-2: ノボラック樹脂

m-クレゾール/p-クレゾール=45/55 (モル比)

 $M_w = 6,500$

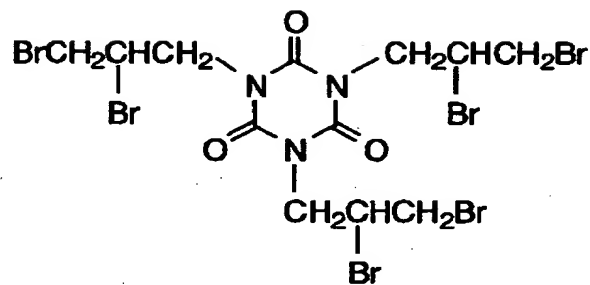
<光酸発生剤>

PAG-1: $\text{Ph}_3\text{S}^+ \text{CF}_3\text{SO}_3^-$

【0088】

PAG-2:

【化32】

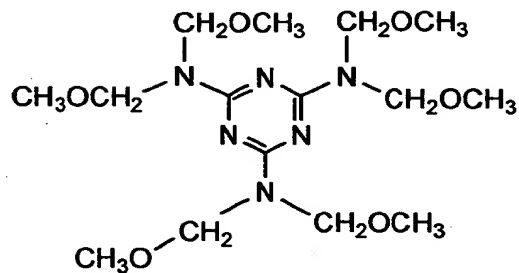


【0089】

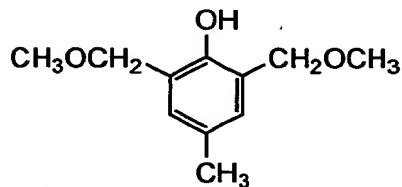
【化33】

(架橋剤)

CL-1:



CL-2:



【0090】

溶剤については以下のとおりである。

a 1: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

a 2: プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート

b 1: 乳酸エチル

- b 2 : 酢酸ブチル
- b 3 : 2-ヘプタノン
- b 4 : プロピレングリコールモノメチルエーテル
- b 5 : エトキシエチルプロピオネート
- c 1 : γ -ブチロラクトン
- c 2 : エチレンカーボネート
- c 3 : プロピレンカーボネート

【0091】

有機塩基性化合物については、以下のとおりである。

- 1 : 2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール
- 2 : 1, 5-ジアザビシクロ [4, 3, 0] ノナ-5-エン
- 3 : 4-ジメチルアミノピリジン
- 4 : 1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] ウンデカ-7-エン
- 5 : N-シクロヘキシル-N'-モルホリノエチルチオウレア

【0092】

界面活性剤については、以下のとおりである。

- S-1 : トロイゾル S-366 (トロイケミカル (株) 製)
- S-2 : メガファック F176 (大日本インキ化学工業 (株) 製)
- S-3 : メガファック R08 (大日本インキ化学工業 (株) 製)
- S-4 : ポリシロキサンポリマー KP-341 (信越化学工業 (株) 製)
- S-5 : サーフロン S-382 (旭硝子 (株) 製)

【0093】

(2) レジストパターンの作成

このレジスト膜に電子線描画装置 (加速電圧 50 KeV) を用いて照射を行った。照射後にそれぞれ 110℃ の真空吸着型ホットプレートで 60 秒間加熱を行い、2.38 重量% テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) 水溶液で 60 秒間浸漬し、30 秒間水でリンスして乾燥した。得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡により観察した。

【0094】

感度は、 $0.20\mu\text{m}$ ライン（ライン：スペース＝1：1）を解像する時の最小照射量を感度とし、その照射量における限界解像力（ラインとスペースが分離解像）を解像力とした。 $0.20\mu\text{m}$ ライン（ライン：スペース＝1：1）が解像しないものについては限界の解像力を解像力とし、その時の照射量を感度とした。

【0095】

現像欠陥、塗布性及び溶剤溶解性の評価は以下のようにして評価した。

〔現像欠陥数〕

上記のようにして得られたレジストパターンについてケーエルエー・テンコール（株）製KLA-2112により現像欠陥数を測定し、得られた1次データ値を現像欠陥数とした。

〔塗布性（面内均一性）〕

各レジスト溶液を8inchシリコンウエハ上に塗布し、上記のようなレジスト層の塗設同様の処理を行い、面内均一性測定用のレジスト塗膜を得た。これを大日本スクリーン（株）製Lambda Aにて、塗布膜厚をウエハ直径方向に沿って十字になるように均等に36箇所測定した。得られた測定値の標準偏差をとり、その3倍が50に満たないものを○、50以上のものを×として評価した。

【0096】

〔溶剤溶解性〕

溶剤溶解性は、以下の方法でパーティクル初期値と経時保存後のパーティクル増加数で評価した。上記のように調製したネガ型フォトリソ組成物溶液（塗液）について調液直後（パーティクル初期値）と、 23°C で1週間放置した後（経時後のパーティクル数）の液中のパーティクル数を、リオン社製、パーティクルカウンターにてカウントした。パーティクル初期値とともに、（経時後のパーティクル数）－（パーティクル初期値）で計算されるパーティクル増加数を評価した。尚、パーティクルは、レジスト組成物液1ml中の $0.3\mu\text{m}$ 以上のパーティクルの数をカウントした。

表1のレジストの性能評価結果を表2に示した。

【0097】

【表 2】

表-2

	感 度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像力 (μm)	プロファイル	現像 欠陥数	塗布性 (画内均一性)	パーティクル 初期値	パーティクル 増加数
実施例 1	11	0.08	矩形	70	○	5	1
2	18	0.08	"	75	○	3	1
3	12	0.10	"	60	○	4	2
4	29	0.11	ややテーパー	80	○	7	3
5	21	0.09	矩形	63	○	3	2
6	25	0.09	"	74	○	4	2
7	23	0.08	"	58	○	5	1
8	29	0.13	ややテーパー	77	○	6	2
9	8	0.09	矩形	71	○	3	0
10	9	0.10	"	69	○	4	1
11	11	0.09	"	55	○	4	2
12	13	0.10	"	79	○	5	1
13	16	0.13	ややテーパー	75	○	7	3
14	20	0.12	"	80	○	8	2
15	30	0.10	矩形	71	○	8	1
16	33	0.14	ややテーパー	68	○	9	3
比較例							
1	37	0.20	テーパー	179	×	21	25
2	45	0.22	"	431	×	25	34

【0098】

表 2 の結果より、本発明のネガ型レジスト組成物は、比較例に比べ全ての特性において優れていることが判る。

尚、実施例において有機塩基性化合物を 1 からそれぞれ 2, 3, 4, 5 に変更して実施したところ同等の性能が得られた。

また、実施例において界面活性剤を S-1 から、それぞれ S-2、S-3、S-4、S-5 に変更して実施したところ同等の性能が得られた。

【0099】

<等倍 X 線露光によるパターンニング>

上記実施例 1、比較例 1 と 2 の各レジスト組成物を用い、上記実施例 1 におけるのと同様の方法で膜厚 0.40 μm のレジスト膜を得た。次いで、等倍 X 線露光装置（ギャップ値；20 nm）を用いた以外は上記実施例と同様にしてパター

ニングを行い、上記実施例と同様の方法でレジスト性能（感度、解像力、及びパターン形状）を評価した。評価結果を表 3 に示す。

【0100】

表 3

レジスト組成物	感度 (mJ/cm^2)	解像力 (μm)	パターン形状
実施例 1	9 5	0. 0 9	矩形
比較例 1	1 4 0	0. 1 6	逆テーパー形状
比較例 2	1 7 0	0. 1 4	逆テーパー形状

【0101】

上記表 3 より明らかなように、本発明のレジスト組成物が X 線露光においても極めて優れた性能を示すことが判る。

【0102】

【発明の効果】

本発明の電子線及び X 線用化学増幅系ネガ型レジスト組成物により、感度、解像力に優れ、しかも矩形なプロファイルを有し、更には現像欠陥、塗布性（ウェハー面内均一性）、溶剤溶解性に優れた特性を有するネガ型感光性組成物を提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電子線またはX線の使用に対し感度と解像度、レジスト形状、現像欠陥、塗布性及び溶剤溶解性の諸特性を満足する電子線又はX線用ネガ型化学増幅系レジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) アルカリ可溶性樹脂、

(B) 感放射線性酸発生剤、

(C) 酸の作用により架橋する架橋剤、及び

(D) 下記溶剤A群から選択される少なくとも1種と下記溶剤B群から選択される少なくとも1種を含有する混合溶剤、もしくは溶剤A群から選択される少なくとも1種と下記溶剤C群から選択される少なくとも1種を含有する混合溶剤

A群：プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート

B群：プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル、酢酸エステル、鎖状ケトン及びアルコキシアルキルプロピオネート

C群： γ -ブチロラクトン、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートを含有することを特徴とする電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社